

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-287338

(43)Date of publication of application : 31.10.1995

(51)Int.Cl.

G03C 1/22  
G03C 1/00  
G03C 1/06  
G03C 1/295  
G03C 5/29  
G03C 5/38

(21)Application number : 06-103272

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 19.04.1994

(72)Inventor : YAMAMOTO SEIICHI  
YOSHIDA TETSUO  
HIOKI TAKANORI

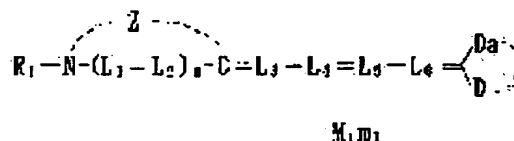
## (54) SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL AND ITS PROCESSING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the photosensitive material high in contrast and sensitivity and small in residual dye stains after processing by incorporating a hydrazine compound and a specified compound in an emulsion layer or another hydrophilic colloidal layer.

CONSTITUTION: The photosensitive material having at least one silver halide emulsion layer can a support

contains in the emulsion layer or another hydrophilic colloidal layer one of the hydrazine compounds and one of the compounds represented by the formula in which R1 is alkyl; Z is an atomic group necessary to form a 5- or 6-membered N-containing hetero ring; each of D and Da is an atomic group necessary to form a non-cyclic or cyclic acid nucleus; each of L1-



L6 is a methine group; M1 is a counter ion necessary to neutralize an intra-molecular charge; m1 is a number of  $\geq 0$  necessary to neutralize the intramolecular charge; and n is 0 or 1.

## LEGAL STATUS

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-287338

(43) 公開日 平成7年(1995)10月31日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 1/22				
1/00		E		
1/06	5 0 1			
1/295				
5/29	5 0 1			

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 73 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-103272	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成6年(1994)4月19日	(72) 発明者	山本 誠一 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(72) 発明者	吉田 哲夫 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(72) 発明者	日置 孝徳 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内

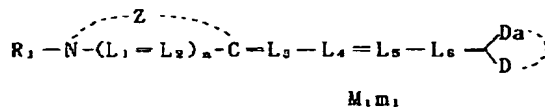
(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料とその処理方法

(57) 【要約】

【目的】感度が高く、残色が少なく、かつ超硬調なハロゲン化銀写真感光材料を提供する。

【構成】ヒドラジン誘導体（造核剤）と下記化合物を併用する。但し、式中R<sub>1</sub>=アルキル、Z=含窒素複素環を形成するに必要な原子群、D、D<sub>a</sub>=酸性核を形成するに必要な原子群、L<sub>1</sub>～L<sub>6</sub>=メチン。

【化1】

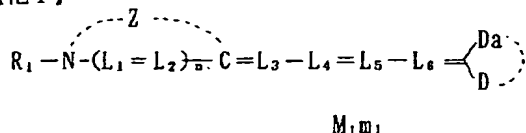


## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該乳剤層または他の親水性コロイド層中に、ヒドラジン化合物の少なくとも一種と、一般式 (I) で表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式 (I)

【化 1】

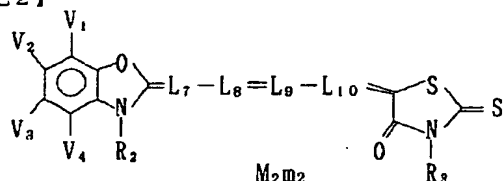


R<sub>1</sub> アルキル基を表す。Z は 5 員環または 6 員の含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表す。D および D<sub>a</sub> は非環式または環式の酸性核を形成するのに必要な原子群を表す。L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>、L<sub>3</sub>、L<sub>4</sub>、L<sub>5</sub> および L<sub>6</sub> はメチン基を表す。M<sub>1</sub> は電荷中和対イオンを表し、m<sub>1</sub> は分子内の電荷を中和させるために必要な 0 以上の数である。n は 0 または 1 を表す。

【請求項 2】 請求項 1 記載の一般式 (I) で表される該化合物が下記一般式 (II) から選ばれた化合物であることを特徴とする請求項 1 記載のハロゲン化銀写真感光材料。

一般式 (II)

【化 2】



式中、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> は、遊離酸または塩の形で水溶性を示す基を持つアルキル基を表す。V<sub>1</sub>、V<sub>2</sub>、V<sub>3</sub> および V<sub>4</sub> は、水素原子または 1 価の置換基を表す。ただし、該置換基 (V<sub>1</sub>、V<sub>2</sub>、V<sub>3</sub>、V<sub>4</sub>) の分子量の合計は 50 以下である。L<sub>7</sub>、L<sub>8</sub>、L<sub>9</sub> 及び L<sub>10</sub> はメチン基を表す。M<sub>2</sub> は電荷中和対イオンを表し、m<sub>2</sub> は分子内の電荷を中和させるために必要な 0 以上の数である。

【請求項 3】 請求項 1 記載のハロゲン化銀写真感光材料において、造核促進剤としてアミン化合物またはオニウム塩化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項 4】 請求項 3 記載の造核促進剤がホスホニウム塩であることを特徴とする請求項 3 記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料を画像露光した後、

(1) 0.2～0.75 モル/リットルのジヒドロキシベ

ンセン系現像主薬、

(2) 0.001～0.06 モル/リットルの 1-フェニル-3-ピラゾリドン系または p-アミノフェノール系の補助現像主薬、

(3) 0.3～1.2 モル/リットルの遊離の亜硫酸イオン、

(4) 下記一般式 [E] で示される化合物

を含有し、一般式 [E] で示される化合物とジヒドロキシベンゼン系現像主薬の濃度比が 0.03～0.12 であり、pH が 9.0～12.0 である現像液で現像処理することを特徴とする画像形成方法。

一般式 [E]

【化 3】



式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> はそれぞれヒドロキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、メルカプト基またはアルキルチオ基を表す。P、Q はヒドロキシ基、カルボキシル基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、カルボキシアルキル基、スルホ基、スルホアルキル基、アミノ基、アミノアルキル基、アルキル基またはアリール基を表すか、または、P と Q は互いに結合して、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> が置換している二つのビニル炭素原子と Y が置換している炭素原子と共に 5～8 員環を形成する原子群を表す。Y は =O、または =N-R<sub>3</sub> を表す。R<sub>3</sub> は水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、アシル基、ヒドロキシアルキル基、スルホアルキル基、カルボキシアルキル基を表す。

【請求項 6】 該ハロゲン化銀写真感光材料を pH 9.6 以上 11.0 未満の現像液を用いて現像処理することを特徴とする請求項 5 に記載の画像形成方法。

【請求項 7】 請求項 5 および 6 に記載の画像形成の後に、少なくとも、チオ硫酸塩、水溶性アルミニウム塩およびイミノジ酢酸、グルコン酸、5-スルホサリチル酸およびそれらの誘導体ならびにそれらの塩から選ばれる化合物を含有することを特徴とするホウ素化合物を含有しない定着濃厚液を所定の濃度に希釈して得た定着液で処理することを特徴とする処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はハロゲン化銀写真感光材料に関し、詳しくは He-Ne レーザーやレーザーダイオードを光源とするスキャナー、イメージセッターに適する超硬調ハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 グラフィックアーツの分野においては網点画像による連続階調の画像の再生あるいは線画像の再

生を良好ならしめるために、超硬調（特に $\gamma$ が10以上）の写真特性を示す画像形成システムが必要である。良好な保存安定性を有する処理液で現像し、超硬調写真特性が得られる画像形成システムが要望され、その一つとして米国特許4,166,742号、同4,168,977号、同4,221,857号、同4,224,401号、同4,243,739号、同4,272,606号、同4,311,781号にみられるように、特定のアシルヒドラジン化合物を添加した表面潜像型ハロゲン化銀写真感光材料を、亜硫酸保恒剤を0.15モル/リットル以上含むpH11.0~12.3の現像液で処理して、 $\gamma$ が10を超える超硬調のネガ画像を形成するシステムが提案された。この新しい画像形成システムには、従来の超硬調画像形成では塩化銀含有率の高い塩臭化銀しか使用できなかったのに対して、沃臭化銀や塩沃臭化銀でも使用できるという特徴がある。また、従来のリス現像液が極く微量の亜硫酸保恒剤しか含有できなかったのに対して、多量の亜硫酸保恒剤を含有できるので、比較的保存安定性がよいという点も特徴である。一方、最近、レーザーや発光ダイオードの発達により、600nm~700nmに発振波長を有するスキャナーやイメージセッターが広く普及し、これらの出力機に適性を有する超硬調感光材の開発が強く望まれていた。特開平4-178644号、特開平4-275541号、特開平4-311946号、特開平5-224330号には、好ましい感色性を有する増感色素とヒドラジン化合物の組み合わせが開示されているが、感度や（処理後の）残存着色、また、感光材料の保存中の性能変動に関して、未だ満足できるものではなかった。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ガンマが10を超える極めて硬調、高感な写真性が得られ、かつ処理後の残存着色の少ないHe-Neレーザー、レーザーダイオード用ハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。本発明の別の目的は、保存中に性能変動の少ない上記感光材料を提供することにある。

#### 【0004】

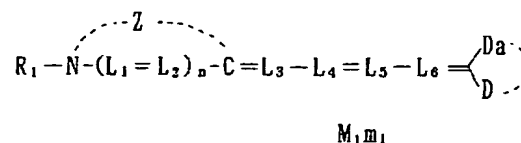
【課題を解決するための手段】支持体上に少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該乳剤層または他の親水性コロイド層中に、ヒドラジン化合物の少なくとも一種と、一般式

(I) で表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料により達成された。

一般式 (I)

#### 【0005】

#### 【化4】



【0006】 $R_1$  はアルキル基を表す。 $Z$  は5員または6員の含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表す。 $D$  および  $Da$  は非環式または環式の酸性核を形成するのに必要な原子群を表わす。 $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ 、 $L_4$ 、 $L_5$  および  $L_6$  はメチン基を表わす。 $M_1$  は電荷中和対イオンを表し、 $m_1$  は分子内の電荷を中和させるために必要な0以上の数である。 $n$  は0または1を表わす。以下に、一般式 (I) についてさらに詳しく説明する。

【0007】 $R_1$  として好ましくは、炭素数18以下の無置換アルキル基（例えばメチル、エチル、プルピル、ブチル、ペンチル、オクチル、デシル、ドデシル、オクタデシル）、または置換アルキル基（置換基として例えば、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、ハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素である。）、ヒドロキシ基、炭素数8以下のアルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニル）、炭素数8以下のアルカンスルホニルアミノカルボニル基、炭素数8以下のアシルアミノスルホニル基、炭素数8以下のアルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ、ベンジルオキシ、フェネチルオキシ）、炭素数8以下のアルキルチオ基（例えば、メチルチオ、エチルチオ、メチルチオエチルチオエチル）炭素数20以下のアリールオキシ基（例えばフェノキシ、p-トリルオキシ、1-ナフトキシ、2-ナフトキシ）、炭素数3以下のアシルオキシ基（例えばアセチルオキシ、プロピオニルオキシ）、炭素数3以下のアシルチオ基（例えばアセチルチオ、プロピオニルチオ）、

【0008】炭素数8以下のアシル基（例えばアセチル、プロピオニル、ベンゾイル）、カルバモイル基（例えばカルバモイル、N、N-ジメチルカルバモイル、モルホリノカルボニル、ピペリジノカルボニル）、スルファモイル基（例えばスルファモイル、N、N-ジメチルスルファモイル、モルホリノスルホニル、ピペリジノスルホニル）、炭素数20以下のアリール基（例えばフェニル、4-クロロフェニル、4-メチルフェニル、 $\alpha$ -ナフチル）で置換された炭素数18以下のアルキル基が挙げられる。好ましくは無置換アルキル基（例えば、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル）、カルボキシアルキル基（例えば2-カルボキシエチル、カルボキシメチル、またはこれらの塩）、スルホアルキル基（例えば、2-スルホエチル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル、3-スルホブチルまたは、これらの塩）、メタンスルホニルカルバモイルメチル基または、その塩である。

【0009】さらに好ましくは、スルホアルキル基（例えば、2-スルホエチル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル、3-スルホブチルまたは、これらの塩）であり、特に好ましくは2-スルホエチル基または、その塩である。

【0010】Zによって形成される核としては、チアゾール核（チアゾール核（例えばチアゾール、4-メチルチアゾール、4-フェニルチアゾール、4, 5-ジメチルチアゾール、4, 5-ジフェニルチアゾール、3, 4-ジヒドロナフト〔4, 5-a〕チアゾール）、

【0011】ベンゾチアゾール核（例えば、ベンゾチアゾール、4-クロロベンゾチアゾール、5-クロロベンゾチアゾール、6-クロロベンゾチアゾール、5-ニトロベンゾチアゾール、4-メチルベンゾチアゾール、5-メチルベンゾチアゾール、6-メチルベンゾチアゾール、5-プロモベンゾチアゾール、6-プロモベンゾチアゾール、5-ヨードベンゾチアゾール、5-フェニルベンゾチアゾール、5-メトキシベンゾチアゾール、6-メトキシベンゾチアゾール、5-エトキシベンゾチアゾール、5-エトキシカルボニルベンゾチアゾール、5-フェノキシベンゾチアゾール、5-カルボキシベンゾチアゾール、5-アセチルベンゾチアゾール、5-アセトキシベンゾチアゾール、5-フェネチルベンゾチアゾール、5-フルオロベンゾチアゾール、5-トリフルオロメチルベンゾチアゾール、5-クロロ-6-メチルベンゾチアゾール、5, 6-ジメチルベンゾチアゾール、5, 6-ジメトキシベンゾチアゾール、5, 6-メチレンジオキシベンゾチアゾール、5-ヒドロキシ-6-メチルベンゾチアゾール、テトラヒドロベンゾチアゾール、4-フェニルベンゾチアゾール、5, 6-ビスメチルチオベンゾチアゾール）、

【0012】ナフトチアゾール核（例えば、ナフト〔2, 1-d〕チアゾール、ナフト〔1, 2-d〕チアゾール、ナフト〔2, 3-d〕チアゾール、5-メトキシナフト〔1, 2-d〕チアゾール、7-エトキシナフト〔2, 1-d〕チアゾール、8-メトキシナフト〔2, 1-d〕チアゾール、5-メトキシナフト〔2, 3-d〕チアゾール）、8-メチルチオナフト〔2, 1-d〕チアゾール）、

【0013】チアゾリン核（例えば、チアゾリン、4-メチルチアゾリン、4-ニトロチアゾリン）、オキサゾール核（オキサゾール核（例えば、オキサゾール、4-メチルオキサゾール、4-ニトロオキサゾール、5-メチルオキサゾール、4-フェニルオキサゾール、4, 5-ジフェニルオキサゾール、4-エチルオキサゾール）

【0014】ベンゾオキサゾール核（例えば、ベンゾオキサゾール、5-クロロベンゾオキサゾール、5-メチルベンゾオキサゾール、5-プロモベンゾオキサゾール、5-フルオロベンゾオキサゾール、5-フェニルベンゾオキサゾール、5-メトキシベンゾオキサゾール、

5-ニトロベンゾオキサゾール、5-トリフルオロメチルベンゾオキサゾール、5-ヒドロキシベンゾオキサゾール、5-カルボキシベンゾオキサゾール、6-メチルベンゾオキサゾール、6-クロロベンゾオキサゾール、6-ニトロベンゾオキサゾール、6-メトキシベンゾオキサゾール、6-ヒドロキシベンゾオキサゾール、5, 6-ジメチルベンゾオキサゾール、4, 6-シメチルベンゾチアゾール、5-エトキシベンゾオキサゾール、5-アセチルベンゾオキサゾール）、

10 【0015】ナフトオキサゾール核（例えば、ナフト〔2, 1-d〕オキサゾール、ナフト〔1, 2-d〕オキサゾール、ナフト〔2, 3-d〕オキサゾール、5-ニトロナフト〔2, 1-d〕オキサゾール）、オキサゾリン核（例えば、4, 4-ジメチルオキサゾリン）、セレナゾール核（セレナゾール核（例えば、4-メチルセレナゾール、4-ニトロセレナゾール、4-フェニルセレナゾール）、ベンゾセレナゾール核（例えば、ベンゾセレナゾール、5-クロロベンゾセレナゾール、5-ニトロベンゾセレナゾール、5-メトキシベンゾセレナゾール、5-ヒドロキシベンゾセレナゾール、6-ニトロベンゾセレナゾール、5-クロロ-6-ニトロベンゾセレナゾール、5, 6-ジメチルベンゾセレナゾール）、ナフトセレナゾール核（例えば、ナフト〔2, 1-d〕セレナゾール、ナフト〔1, 2-d〕セレナゾール）、セレナゾリン核（例えば、セレナゾリン、4-メチルセレナゾリン）、

20 【0016】テルラゾール核（テルラゾール核（例えば、テルラゾール、4-メチルテルラゾール、4-フェニルテルラゾール）、ベンゾテルラゾール核（例えば、ベンゾテルラゾール、5-クロロベンゾテルラゾール、5-メチルベンゾテルラゾール、5, 6-ジメチルベンゾテルラゾール、6-メトキシベンゾテルラゾール）、ナフトテルラゾール核（例えば、ナフト〔2, 1-d〕テルラゾール、ナフト〔1, 2-d〕テルラゾール）、テルラゾリン核（例えば、テルラゾリン、4-メチルテルラゾリン）、3, 3-ジアルキルインドレニン核（例えば、3, 3-ジメチルインドレニン、3, 3-ジエチルインドレニン、3, 3-ジメチル-5-シアノインドレニン、3, 3-ジメチル-6-ニトロインドレニン、3, 3-ジメチル-5-ニトロインドレニン、3, 3-ジメチル-5-メトキシインドレニン、3, 3, 5-トリメチルインドレニン、3, 3-ジメチル-5-クロロインドレニン）、

40 【0017】イミダゾール核（インダゾール核（例えば、1-アルキルイミダゾール、1-アルキル-4-フェニルイミダゾール、1-アリアルイミダゾール）、ベンゾイミダゾール核（例えば、1-アルキルベンゾイミダゾール、1-アルキル-5-クロロベンゾイミダゾール、1-アルキル-5, 6-ジクロロベンゾイミダゾール、1-アルキル-5-メトキシベンゾイミダゾール、

1-アルキル-5-シアノベンゾイミダゾール、1-アルキル-5-フルオロベンゾイミダゾール、1-アルキル-5-トリフルオロメチルベンゾイミダゾール、1-アルキル-6-クロロ-5-シアノベンゾイミダゾール、1-アルキル-6-クロロ-5-トリフルオロメチルベンゾイミダゾール、1-アリール-5, 6-ジクロロベンゾイミダゾール、1-アリール-5-クロロベンゾイミダゾール、1-アリールベンゾイミダゾール、1-アリール-5-クロロベンゾイミダゾール、1-アリール-5, 6-ジクロロベンゾイミダゾール、1-アリール-5-メトキシベンゾイミダゾール、1-アリール-5-シアノベンゾイミダゾール)、ナフトイミダゾール核 (例えば、1-アルキルナフト [1, 2-d] イミダゾール、1-アリールナフト [1, 2-d] イミダゾール)、

【0018】前述のアルキル基は炭素原子1~8個のもの、たとえば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル等の無置換アルキル基やヒドロキシアルキル基 (例えば、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル) が好ましい。特に好ましくはメチル基、エチル基である。前述のアリール基は、フェニル、ハロゲン

(例えばクロロ) 置換フェニル、アルキル (例えばメチル) 置換フェニル、アルコキシ (例えばメトキシ) 置換フェニルを表わす。}

【0019】ピリジン核 (例えば、2-ピリジン、4-ピリジン、5-メチル-2-ピリジン、3-メチル-4-ピリジン)、キノリン核 (キノリン核 (例えば、2-キノリン、3-メチル-2-キノリン、5-エチル-2-キノリン、6-メチル-2-キノリン、6-ニトロ-2-キノリン、8-フルオロ-2-キノリン、6-メトキシ-2-キノリン、6-ヒドロキシ-2-キノリン、8-クロロ-2-キノリン、4-キノリン、6-エトキシ-4-キノリン、6-ニトロ-4-キノリン、8-クロロ-4-キノリン、8-フルオロ-4-キノリン、8-メチル-4-キノリン、8-メトキシ-4-キノリン、6-メチル-4-キノリン、6-メトキシ-4-キノリン、6-クロロ-4-キノリン、5, 6-ジメチル-4-キノリン)、

【0020】イソキノリン核 (例えば、6-ニトロ-1-イソキノリン、3, 4-ジヒドロ-1-イソキノリン、6-ニトロ-3-イソキノリン)、イミダゾ

[4, 5-b] キノキサリン核 (例えば、1, 3-ジエチルイミダゾ [4, 5-b] キノキサリン、6-クロロ-1, 3-ジアリールイミダゾ [4, 5-b] キノキサリン)、オキサジアゾール核、チアジアゾール核、テトラゾール核、ピリミジン核を挙げることができる。

【0021】Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub> によって形成される核として好ましくは、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾイミダゾール核、2-キノリン核、4-キノリン核であ

る。さらに好ましくはベンゾオキサゾール核である。

【0022】DとD<sub>a</sub>は酸性核を形成するために必要な原子群を表すが、いかなる一般のメロシアン色素の酸性核の形をとることもできる。ここでいう酸性核とは、例えばジェイムス (James) 編「ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス」(The Theory of the Photographic Process) 第4版、マクミラン出版社、1977年、198頁により定義される。好ましい形において、Dの共鳴に開与する置換基としては、例えばカルボニル基、シアノ基、スルホニル基、スルフェニル基である。D'は酸性核を形成するために必要な残りの原子群を表わす。具体的には、米国特許第3, 567, 719号、第3, 575, 869号、第3, 804, 634号、第3, 837, 862号、第4, 002, 480号、第4, 925, 777号、特開平3-167546号などに記載されているものが挙げられる。

【0023】酸性核が非環式であるとき、メチン結合の末端はマロノニトリル、アルカンスルフォニルアセトニトリル、シアノメチルベンゾフラニルケトン、またはシアノメチルフェニルケトンのような基である。DとD<sub>a</sub>が環式であるとき、炭素、窒素、及びカルコゲン (典型的には酸素、イオウ、セレン、及びテルル) 原子から成る5員または6員の複素環を形成する。

【0024】好ましくは次の核が挙げられる。2-ピラゾリン-5-オン、ピラゾリジン-3, 5-ジオン、イミダゾリン-5-オン、ヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-イミノオキサゾリジン-4-オン、2-オキサゾリン-5-オン、2-チオオキサゾリジン-2, 4-ジオン、イソオキサゾリン-5-オン、2-チアゾリン-4-オン、チアゾリジン-4-オン、チアゾリジン-2, 4-ジオン、ローダニン、チアゾリジン-2, 4-ジチオン、イソローダニン、インダネ-1, 3-ジオン、チオフエン-3-オン、チオフエン-3-オン-1, 1-ジオキシド、インドリン-2-オン、インドリン-3-オン、インダゾリン-3-オン、2-オキシインダゾリニウム、3-オキシインダゾリニウム、5, 7-ジオキソ-6, 7-ジヒドロチアゾ [3, 2-a] ピリミジン、シクロヘキサネ-1, 3-ジオン、3, 4-ジヒドロイソキノリン-4-オン、1, 3-ジオキサネ-4, 4-ジオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸、クロマン-2, 4-ジオン、インダゾリン-2-オン、ピリド [1, 2-a] ピリミジン-1, 3-ジオンピラゾロ [1, 5-b] キナゾロン、ピラゾロ [1, 5-a] ベンゾイミダゾール、ピラゾロピリドン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン-2, 4-ジオン、3-オキソ-2, 3-ジヒドロベンゾ [d] チオフエン-1, 1-ジオキサイド、3-ジシアノメチン-2, 3-ジヒドロベンゾ [d] チオフエン-1, 1-ジオキサイドの核。

【0025】さらに好ましくは、2-チオヒダントイ

ン、2-オキサゾリン-5-オン、ローダニン核であり、特に好ましくは、ローダニン核である。

【0026】酸性核に含まれる窒素原子に結合している置換基は、水素原子、炭素数18以下のアルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル、オクタデシル）、炭素数18以下のアリール基（例えば、フェニル、2-ナフチル、1-ナフチル）、炭素数18以下の複素環基（例えば、2-ピリジル、2-チアゾリル、2-フリル）が挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。置換基としては、例えば、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子（例えば、弗素原子、塩素原子、沃素原子、臭素原子）、ヒドロキシ基、炭素数8以下のアルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、ベンジルオキシ、フェネチルオキシ）、炭素数15以下のアリールオキシ基（例えば、フェノキシ）、炭素数8以下のアシルオキシ基（例えば、アセチルオキシ）、炭素数8以下のアルコキシカルボニル基、炭素数8以下のアシル、スルファモイル、カルバモイル、炭素数8以下のアルカンスルホニルアミノカルボニル（例えば、メタンスルホニルアミノカルボニル）、炭素数8以下のアシルアミノスルホニル基（例えば、アセチルアミノスルホニル）、炭素数15以下のアリール基（例えばフェニル、4-メチルフェニル、4-クロロフェニル、ナフチル）、炭素数15以下の複素環基（例えば、ピロリジン-2-オン-1-イル、テトラヒドロフルフリル、2-モルホニノ）であり、更にこれらの置換基によって置換されてもよい。

【0027】好ましくは、カルボキシアルキル基（カルボキシメチル、2-カルボキシエチル、3-カルボキシプロピル、またはその塩）、スルホアルキル基（例えば、2-スルホエチル、4-スルホブチル、またはその塩）である。さらに好ましくは、カルボキシアルキル基（例えば、カルボキシメチル、2-カルボキシエチル、または、その塩）であり、特に好ましくはカルボキシメチル基またはその塩である。

【0028】 $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ 、 $L_4$ 、 $L_5$  および  $L_6$  はメチン基または置換メチン基（例えば置換もしくは無置換のアルキル基（例えばメチル、エチル、 $n$ -プロピル、 $i$ -プロピル、シクロプロピル、ブチル、2-カルボキシエチル）、置換もしくは無置換のアリール基（例えば、フェニル、ナフチル、アンスリル、 $o$ -カルボキシフェニル）、複素環基（例えばピリジル、チエニル、フラノ、バルビツール酸）、ハロゲン原子（例えば塩素原子、臭素原子）、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ）、アミノ基（例えば $N$ 、 $N$ -ジフェニルアミノ、 $N$ -メチル- $N$ -フェニルアミノ、 $N$ -メチルピペラジノ）、アルキルチオ基（例えばメチルチオ、エチルチオ）、などで置換されたものなど）を表わし、また、他のメチン基と環を形成してもよく、あるいは助色団と

環を形成することもできる。

【0029】好ましくは、 $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ 、 $L_4$  および  $L_6$  は無置換メチン基、 $L_5$  は無置換アルキル基で置換されたメチン基であり、特に好ましくは、 $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ 、 $L_4$  および  $L_6$  は無置換メチン基、 $L_5$  はメチル置換メチン基である。

【0030】 $M_{1m1}$  は、色素のイオン電荷を中性にするために必要であるとき、陽イオンまたは陰イオンの存在または不存在を示すために式の中に含まれている。ある色素が陽イオン、陰イオンであるか、あるいは正味のイオン電荷をもつかどうかは、その助色団および置換基に依存する。典型的な陽イオンは水素イオン、無機（アンモニウムイオン）、有機のアンモニウムイオン（例えばテトラアルキルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン）およびアルカリ金属イオン（例えば、ナトリウムイオン、カリウムイオン）、およびアルカリ土類金属イオン（例えばカルシウムイオン）であり、一方陰イオンは具体的に無機陰イオンあるいは有機陰イオンのいずれであってもよく、例えばハロゲン陰イオン（例えば弗素イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン）、置換アリールスルホン酸イオン（例えば $p$ -トルエンスルホン酸イオン、 $p$ -クロルベンゼンスルホン酸イオン）、アリールジスルホン酸イオン（例えば1, 3-ベンゼンジスルホン酸イオン、1, 5-ナフタレンジスルホン酸イオン、2, 6-ナフタレンジスルホン酸イオン）、アルキル硫酸イオン（例えばメチル硫酸イオン、エチル硫酸イオン）、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンが挙げられる。さらに電荷均衡対イオンとしてイオン性ポリマーあるいは色素と逆電荷を有する他の色素を用いてもよいし、金属錯イオン（例えばビスベンゼン-1, 2-ジチオラトニッケル(III)）も可能である。

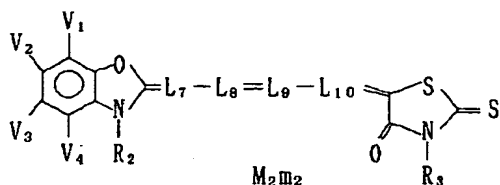
【0031】好ましくは、陽イオンのアンモニウムイオン（例えばトリエチルアミン塩、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン塩）、アルカリ金属イオン（例えば、ナトリウムイオン、カリウムイオン）であり、さらに好ましくは、アルカリ金属イオン（例えば、ナトリウムイオン、カリウムイオン）であり、特に好ましくはナトリウムイオンである。 $n$ として好ましくは0である。

【0032】さらに好ましくは、一般式(I)で表わされる化合物が一般式(II)から選ばれた化合物である場合である。

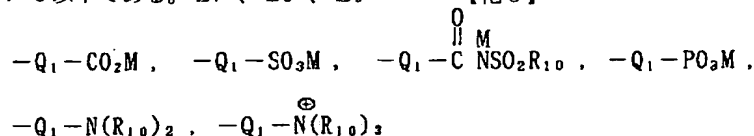
【0033】

【化5】

11



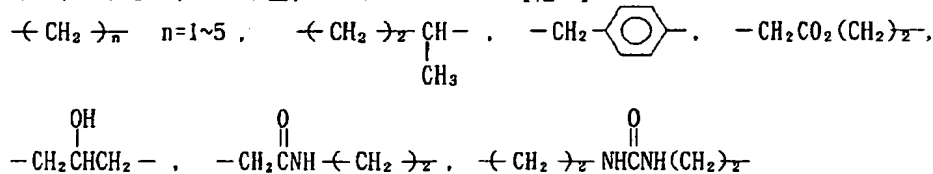
【0034】式中、 $R_2$  および  $R_3$  は、該化合物に水溶性を付与する基を持つアルキル基を表わす。 $V_1$ 、 $V_2$ 、 $V_3$  および  $V_4$  は、水素原子または1価の置換基を表わす。ただし、該置換基 ( $V_1$ 、 $V_2$ 、 $V_3$ 、 $V_4$ ) は互いに環を形成することなく、かつ該置換基の分子量の合計は5.0以下である。 $L_7$ 、 $L_8$ 、 $L_9$



式中、 $Q_1$  はアルキレン基、アリーレン基またはアルケニレン基を表わす。 $M$  は水素原子、アンモニウム、アルカリ金属 (例えばナトリウム、カリウム)、アルカリ土類金属 (例えばカルシウム)、有機アミン塩 (例えばトリエチルアミン塩、1,8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] -7-ウンデセン塩) を表わす。 $R_{10}$  はアルキル基またはアリール基を表わす。

【0037】 $Q_1$  として、好ましくは、アルキレン基 (例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン)、アリーレン基 (例えば、フェニレン)、アルケニレン基 (例えば、プロペニレン)、またはこれらを組合わせた基である。

【0038】さらに、これらは、アミド基、エステル



【0040】その他に、欧州特許第472,004号、第5～7頁記載の連結基を用いることができる。特に好ましくは、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基である。

【0041】 $R_{10}$  として好ましくはアルキル基 (例えば、メチル、エチル、ヒドロキシエチル)、アリール基 (例えばフェニル、4-クロロフェニル) である。

【0042】 $R_2$  として好ましくはスルホアルキル基 (例えば、4-スルホブチル、3-スルホブチル、3-スルホプロピル、2-スルホエチル) である。 $R_3$  として好ましくはカルボキシアルキル基 (例えば、カルボキシメチル、2-カルボキシエチル) である。 $R_2$  として、さらに好ましくは2-スルホエチル基であり、 $R_3$  として、さらに好ましくはカルボキシメチル基である。

【0043】 $V_1$ 、 $V_2$ 、 $V_3$  および  $V_4$  は、水素原子

12

および  $L_{10}$  はメチン基を表わす。 $M_2$  は電荷中和対イオンを表わし、 $m_2$  は分子内の電荷を中和させるために必要な0以上の数である。

【0035】一般式 (II) で表わされる化合物について、さらに詳細に説明する。 $R_2$  および  $R_3$  は、該化合物に水溶性を付与する基を持つアルキル基を表わすが、水溶性とは室温で該化合物の少なくとも0.5gが水1リットル中に溶解することを表わす。 $R_2$  および  $R_3$  として具体的には、次のようなものが挙げられる。これらの中でも酸基を持つアルキル基が好ましい。

【0036】

【化6】

基、スルホアミド基、スルホン酸エステル基、ウレイド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオエーテル基、エーテル基、カルボニル基、アミノ基を1つまたはそれ以上含んでも良い。 $Q_1$  の具体例を下記に示す。

【0039】

【化7】

または1価の置換基ならば、いかなるものでも良いが、好ましくは、水素原子、アルキル基 (例えば、メチル、エチル、プロピル)、置換アルキル基 (例えば、ヒドロキシメチル基)、アルコキシ基 (例えば、メトキシ、エトキシ)、ハロゲン原子 (例えば、フッ素原子、塩素原子)、ヒドロキシ基、アシル基 (例えば、アセチル基)、カルバモイル基、カルボキシ基、またはシアノ基である。さらに好ましくは、水素原子、アルキル基 (例えば、メチル)、アルコキシ基 (例えば、メトキシ) である。特に好ましくは水素原子である。分子量の合計とは、単純に  $V_1$ 、 $V_2$ 、 $V_3$  および  $V_4$  の分子量を合計したものである。例えば、 $V_1 = V_2 = V_3 = V_4 =$  水素原子の場合4であり、 $V_1 = V_2 = V_4 =$  水素原子かつ  $V_3 =$  フェニル基の場合7である。

【0044】 $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$  および  $L_4$  はメチン基



たは置換メチン基（例えば置換もしくは無置換のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、2-カルボキシエチル基）、置換もしくは無置換のアリール基

（例えば、フェニル基、ナフチル基、アンズリル基、*o*-カルボキシフェニル基）、複素環基（例えばピリジル基、チエニル基、フラノ基、バルビツール酸）、ハロゲン原子（例えば塩素原子、臭素原子）、アルコキシ基

（例えば、メトキシ基、エトキシ基）、アミノ基（例えばN、N-ジフェニルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基、N-メチルピペラジノ基）、アルキルチオ基（例えばメチルチオ基、エチルチオ基）、などで置換されたものなど）を表わし、また、他のメチン基と環を形成してもよく、あるいは助色団と環を形成することもできる。

【0045】 $L_7$ 、 $L_8$  および  $L_{10}$  として好ましくは、無置換メチン基である。 $L_9$  として好ましくは無置換アルキル基（例えば、メチル、エチル）置換メチン基であり、さらに好ましくは、メチル基置換メチン基である。

【0046】 $M_2$  としては、 $M_1$  と同様のものが挙げられる。 $M_2$  として好ましいものも、 $M_1$  と同様である。特に好ましくは、ナトリウムイオンである。

【0047】一般式 (II) において、特に好ましい置換基の組み合わせを述べる。

$V_1$ 、 $V_2$ 、 $V_3$ 、 $V_4$  = 水素原子

$R_2$  = スルホアルキル基またはその塩

（好ましくは、スルホエチル基またはその塩）

$R_3$  = カルボキシアルキル基またはその塩

（好ましくは、カルボキシメチル基またはその塩）

$L_7$ 、 $L_8$ 、 $L_{10}$  = 水素原子

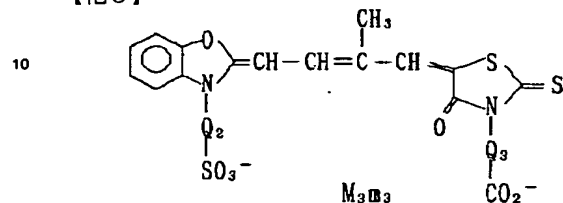
$L_9$  = メチル基置換のメチン基

これは、次の一般式 (II-a) で表わすことができる。

一般式 (II-a)

【0048】

【化8】

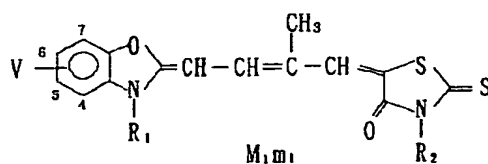


【0049】式中、 $M_3$  は  $M_1$  または  $M_2$  と同義であり、 $M_1$  または  $M_2$  と同様なものが好ましい。さらに好ましくは、ナトリウムイオンである。 $m_3$  は  $m_1$  または  $m_2$  と同義である。 $Q_2$  および  $Q_3$  は  $Q_1$  と同義であり、好ましくは、アルキレン基（例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン）である。 $Q_2$  として、さらに好ましくはエチレン基であり、 $Q_3$  として特に好ましくは、メチレン基である。

【0050】以下に、本発明の一般式 (I) または (I') で表わされる化合物の代表例を示すが、これに限定されるものではない。

【0051】

【化9】

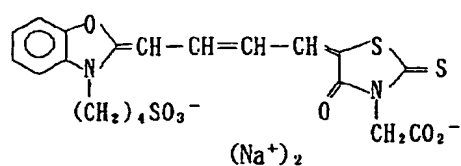


化合物No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	V	M <sub>1</sub>	m <sub>1</sub>
I - 1	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	H	Na <sup>+</sup>	2
I - 2	"	"	"	K <sup>+</sup>	"
I - 3	"	"	"	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>	"
I - 4	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	"	"	"	"
I - 5	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	"	"	"	"
I - 6	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   CH <sub>3</sub>	"	"	"	"
I - 7	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	"	5-OCH <sub>3</sub>	"	"
I - 8	"	"	5-F	Na <sup>+</sup>	"
I - 9	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	"	5-CH <sub>3</sub>	"	"
I - 10	"	"	5, 6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	"	"
I - 11	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H	K <sup>+</sup>	"
I - 12	CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	"	Na <sup>+</sup>	"
I - 13	CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	"	"	"
I - 14	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	"	"	"	"
I - 15	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	"	K <sup>+</sup>	1
I - 16	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	"	"	2
I - 17	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	"	"	"
I - 18	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	"	"	"
I - 19	"	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_2)_2\text{NHCCH}_3 \end{array}$	"	"	1

【化10】

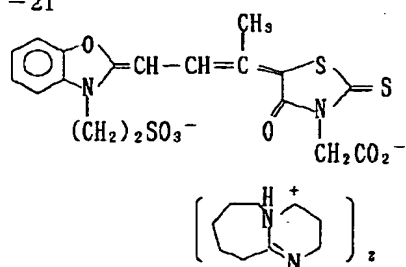
I - 20

17

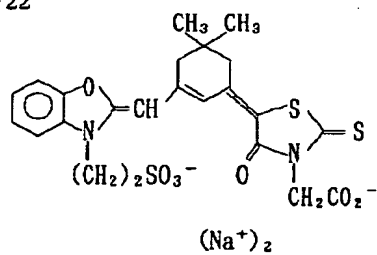


18

I - 21

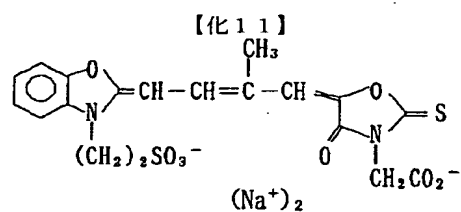


I - 22

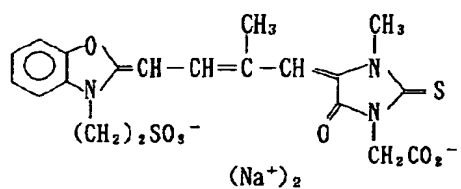


【0053】

I - 23



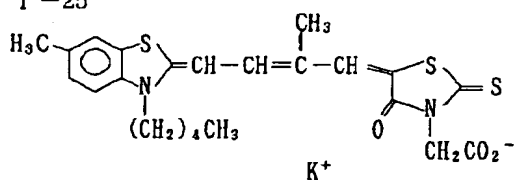
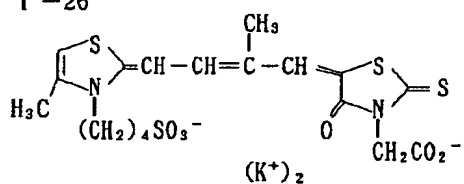
I - 24



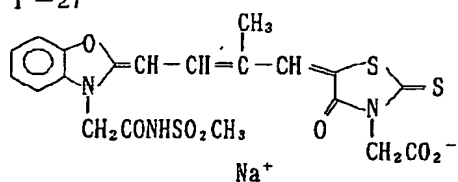
30

【0054】

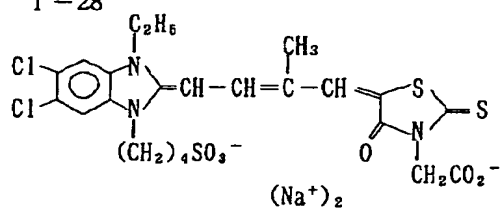
I - 25

【化12】  
I - 26

I - 27



I - 28



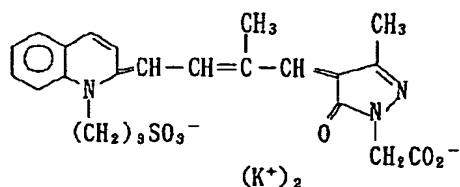
【0055】

【化13】

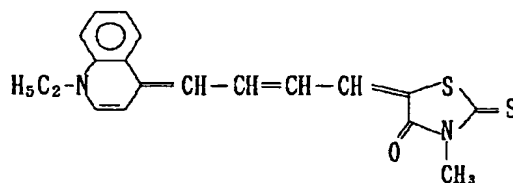
19

20

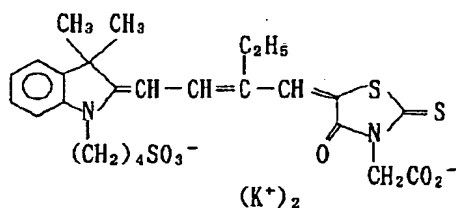
I-29



I-30

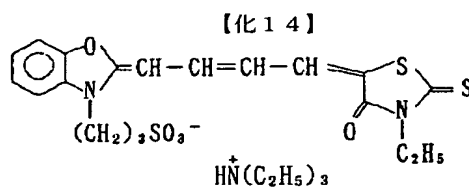


I-31

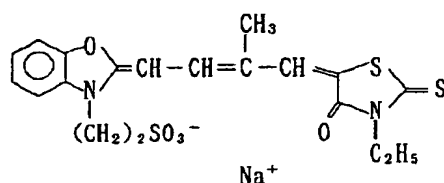


【0056】

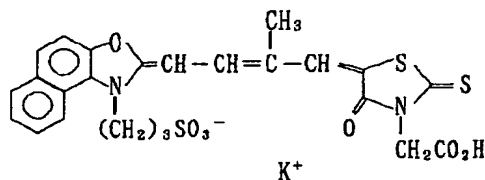
I-32



I-33



I-34



【0057】本発明の一般式(I)で表わされる化合物は、エフ・エム・ハーマー (F.M.Hamer) 著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ・シアニン・ダイズ・アンド・リレイテッド・コンパウンズ (Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds) (ジョン・ウィリー・アンド・サンズ John Wiley & Sons社・ニューヨーク、ロンドン、1964年刊)、デー・エム・スターマー (D.M.Sturmer) 著、「ヘテロサイクリック・コン

パウンズ・スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー --- (Heterocyclic Compounds---Special topics in heterocyclic chemistry ---) 第18章、第14節、第482~515頁、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons) 社、ニューヨーク、ロンドン、(1977年刊)、「ロッド・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ (Rodd's Chemistry of Carbon Compounds)」(2nd.Ed.vol. IV, partB,

1977年刊),第15章,第369~422頁;(2nd.Ed.vol. IV, partB,1985年刊),第15章,第267~296頁,エルスバイヤー・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク(Elsevier Science Publishing Company Inc.)社刊,ニューヨーク,などに記載の方法に基づいて合成することができる。

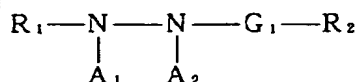
【0058】本発明の一般式(I)で表わされる化合物はハロゲン化銀乳剤層に用いられるのが好ましく、特にハロゲン化銀の増感色素として用いられるのが好ましい。添加量には特に制限はないが、ハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル、更には $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルが好ましい。

【0059】本発明に用いられるヒドラジン誘導体は、下記一般式(III)によって表わされる化合物が好ましい。

一般式(III)

【0060】

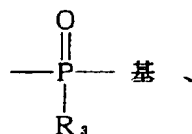
【化15】



【0061】式中、 $R_1$ は脂肪族基または芳香族基を表わし、 $R_2$ は水素原子、アルキル基、アリール基、不飽和ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヒドラジノ基を表わし、 $G_1$ は $-CO-$ 基、 $-SO_2-$ 基、 $-SO-$ 基、

【0062】

【化16】



【0063】 $-CO-CO-$ 基、チオカルボニル基、又はイミノメチレン基を表わし、 $A_1$ 、 $A_2$ はともに水素原子、あるいは一方が水素原子で他方が置換もしくは無置換のアルキルスルホニル基、又は置換もしくは無置換のアリールスルホニル基、又は置換もしくは無置換のアシル基を表わす。 $R_3$ は $R_2$ に定義した基と同じ範囲内より選ばれ、 $R_2$ と異なってもよい。

【0064】一般式(III)において、 $R_1$ で表わされる脂肪族基は好ましくは炭素数1~30のものであって、特に炭素数1~20の直鎖、分岐または環状のアルキル基である。ここで分岐アルキル基はその中に1つまたはそれ以上のヘテロ原子を含んだ飽和のヘテロ環を形成するように環化されていてもよい。また、このアルキル基は置換基を有していてもよい。一般式(III)において、 $R_1$ で表わされる芳香族基は単環または2環のアリール基または不飽和ヘテロ環基である。ここで、不飽和ヘテロ環基は単環または2環のアリール基と縮環してヘテロ

アリール基を形成してもよい。例えばベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピリミジン環、イミダゾール環、ピラゾール環、キノリン環、イソキノリン環、ベンズイミダゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環等があるが、なかでもベンゼン環を含むものが好ましい。 $R_1$ として特に好ましいものはアリール基である。 $R_1$ の脂肪族基または芳香族基は置換されていてもよく、代表的な置換基としては例えばアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環を含む基、ピリジニウム基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルキルまたはアリールスルホニルオキシ基、アミノ基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ウレタン基、ヒドラジド構造を持つ基、4級アンモニウム構造を持つ基、アルキルまたはアリールチオ基、アルキルまたはアリールスルホニル基、アルキルまたはアリールスルフィニル基、カルボキシ基、スルホ基、アシル基、アルコキシまたはアリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、ハロゲン原子、シアノ基、リン酸アミド基、ジアシルアミノ基、イミド基、アシルウレア構造を持つ基、セレン原子またはテルル原子を含む基、3級スルホニウム構造または4級スルホニウム構造を持つ基などが挙げられ、好ましい置換基としては直鎖、分岐または環状のアルキル基(好ましくは炭素数1~20のもの)、アラルキル基(好ましくはアルキル部分の炭素数が1~3の単環または2環のもの)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~20のもの)、置換アミノ基(好ましくは炭素数1~20のアルキル基で置換されたアミノ基)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~30を持つもの)、スルホンアミド基(好ましくは炭素数1~30を持つもの)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~30を持つもの)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1~30のもの)などである。

【0065】一般式(III)において、 $R_2$ で表わされるアルキル基としては、好ましくは炭素数1~4のアルキル基であり、アリール基としては単環または2環のアリール基が好ましく、例えばベンゼン環を含むものである。不飽和ヘテロ環基としては少なくとも1つの窒素、酸素、および硫黄原子を含む5~6員環の化合物で、例えばイミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ピリジル基、ピリジニウム基、キノリニウム基、キノリニル基などがある。ピリジル基またはピリジニウム基が特に好ましい。アルコキシ基としては炭素数1~8のアルコキシ基のものが好ましく、アリールオキシ基としては単環のものが好ましく、アミノ基としては無置換アミノ基、及び炭素数1~10のアルキルアミノ基、アリールアミノ基が好ましい。 $R_2$ は置換されていても良く、好ましい置換基としては $R_1$ の置換基として例示したものがあてはまる。 $R_2$ で表わされる基

のうち好ましいものは、G<sub>1</sub> が-CO-基の場合には、水素原子、アルキル基（例えば、メチル基、トリフルオロメチル基、3-ヒドロキシプロピル基、3-メタンスルホンアミドプロピル基、フェニルスルホニルメチル基など）、アラルキル基（例えば、*o*-ヒドロキシベンジル基など）、アリール基（例えば、フェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基、*o*-メタンスルホンアミドフェニル基、4-メタンスルホニルフェニル基、2-ヒドロキシメチルフェニル基など）などであり、特に水素原子、トリフロロメチル基が好ましい。また、G<sub>1</sub> が-SO<sub>2</sub>-基の場合には、R<sub>2</sub> はアルキル基（例えば、メチル基など）、アラルキル基（例えば、*o*-ヒドロキシベンジル基など）、アリール基（例えば、フェニル基など）または置換アミノ基（例えば、ジメチルアミノ基など）などが好ましい。G<sub>1</sub> が-COCO-基の場合にはアルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基が好ましい。一般式 (III) のGとしては-CO-基、-COCO-基が好ましく、-CO-基が最も好ましい。又、R<sub>2</sub> はG<sub>1</sub> -R<sub>2</sub> の部分を残余分子から分裂させ、-G<sub>1</sub> -R<sub>2</sub> 部分の原子を含む環状構造を生成させる環化反応を生起するようなものであってもよく、その例としては、例えば特開昭 63-29751号などに記載のものが挙げられる。

【0066】A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> は水素原子、炭素数20以下のアルキルまたはアリールスルホニル基（好ましくはフェニルスルホニル基、又はハメットの置換基定数の和が-0.5以上となるように置換されたフェニルスルホニル基）、炭素数20以下のアシル基（好ましくはベンゾイル基、又はハメットの置換基定数の和が-0.5以上となるように置換されたベンゾイル基、あるいは直鎖又は分岐状、又は環状の無置換及び置換脂肪族アシル基（置換基としては、例えばハロゲン原子、エーテル基、スルホンアミド基、カルボンアミド基、水酸基、カルボキシ基、スルホン酸基が挙げられる））である。A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> としては水素原子が最も好ましい。

【0067】一般式 (III) のR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> の置換基はさらに置換されていても良く、好ましい例としてはR<sub>1</sub> の置換基として例示したものが挙げられる。さらにその置換基、その置換基の置換基、置換基の置換基の置換基・・・、というように多重に置換されていても良く、好ましい例はやはりR<sub>1</sub> の置換基として例示したものがあては

まる。

【0068】一般式 (III) のR<sub>1</sub> またはR<sub>2</sub> はその中にカプラー等の不動態写真用添加剤において常用されているバラスト基またはポリマーが組み込まれているものでもよい。バラスト基は8以上の炭素数を有する、写真性に対して比較的不活性な基であり、例えばアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アルキルフェニル基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基などの中から選ぶことができる。またポリマーとしては、例えば特開平 1-100530号に記載のものが挙げられる。

【0069】一般式 (III) のR<sub>1</sub> またはR<sub>2</sub> はその中にハロゲン化銀粒子表面に対する吸着を強める基が組み込まれているものでもよい。かかる吸着基としては、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオ尿素基、複素環チオアミド基、メルカプト複素環基、トリアゾール基などの米国特許第 4, 385, 108号、同 4, 459, 347号、特開昭 59-195233号、同 59-200231号、同 59-201045号、同 59-201046号、同 59-201047号、同 59-201048号、同 59-201049号、特開昭 61-170733号、同 61-270744号、同 62-948号、同 63-234244号、同 63-234245号、同 63-234246号に記載された基があげられる。

【0070】本発明において特に好ましいヒドラジン誘導体は、R<sub>1</sub> がスルホンアミド基、アシルアミノ基またはウレイド基を介してバラスト基、ハロゲン化銀粒子表面に対する吸着を促進する基、4級アンモニウム構造を持つ基、またはアルキルチオ基を有するフェニル基であり、Gが-CO-基であり、R<sub>2</sub> が水素原子、置換アルキル基または置換アリール基（置換基としては電子吸引性基または2位へのヒドロキシメチル基が好ましい）であるヒドラジン誘導体である。なお、上記のR<sub>1</sub> およびR<sub>2</sub> の各選択枝のあらゆる組合せが可能であり、好ましい。

【0071】一般式 (III) で示される化合物の具体例を以下に示す。ただし、本発明は以下の化合物に限定されるものではない。

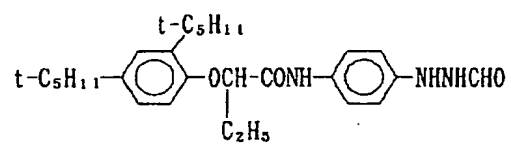
【0072】

【化17】

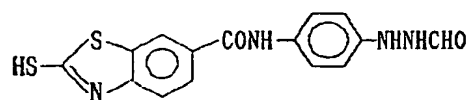
25

26

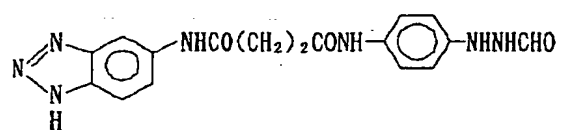
III-1



III-2



III-3



【0073】

20 【化18】

30

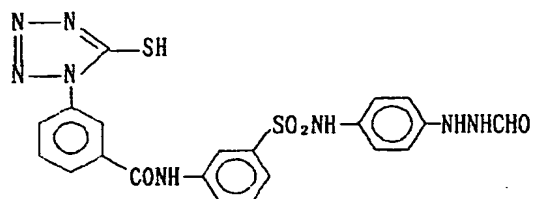
40

50

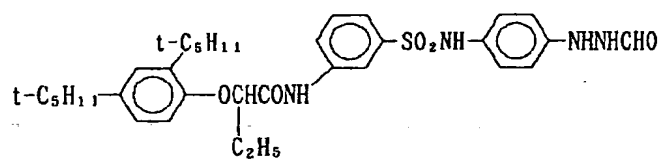
27

28

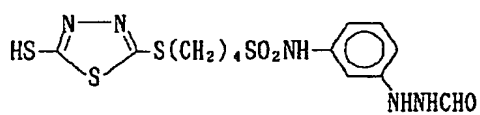
III-4



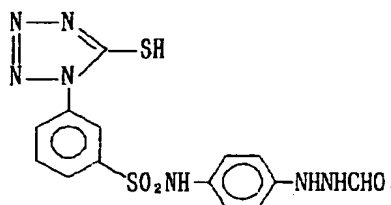
III-5



III-6



III-7



【0074】

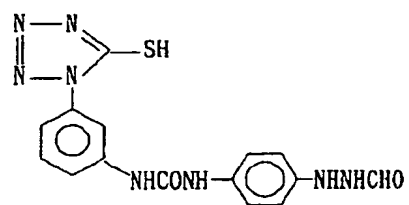
【化19】



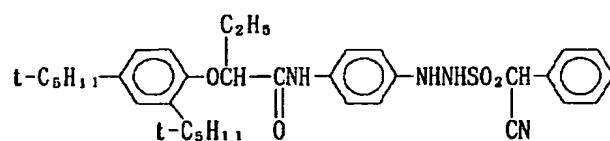
29

30

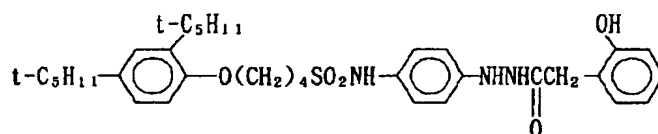
III-8



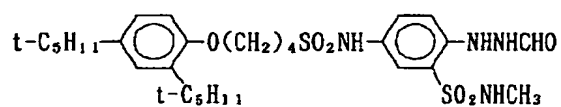
III-9



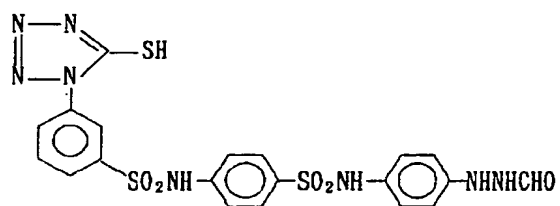
III-10



III-11



III-12



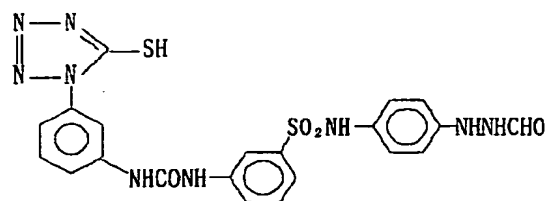
【0075】

【化20】

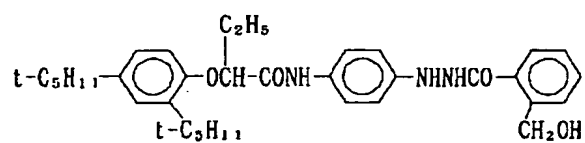
31

32

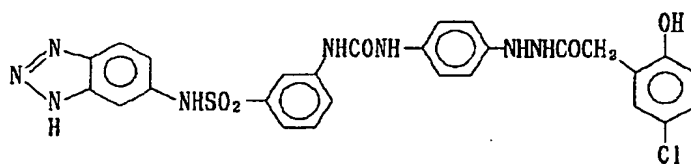
III-13



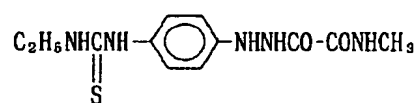
III-14



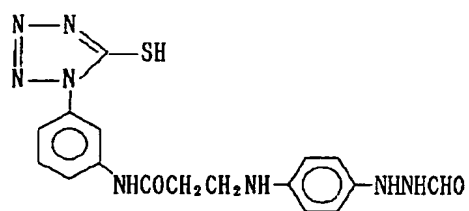
III-15



III-16



III-17



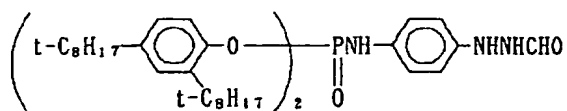
【0076】

【化21】

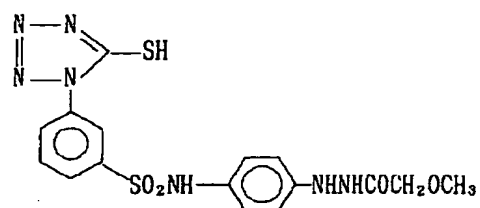
33

34

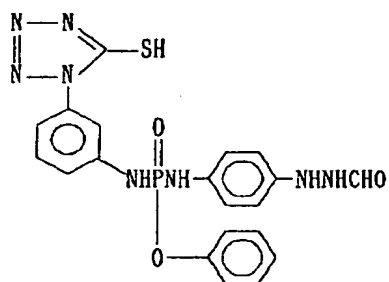
III-18



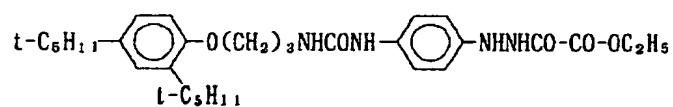
III-19



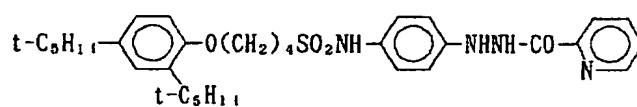
III-20



III-21



III-22



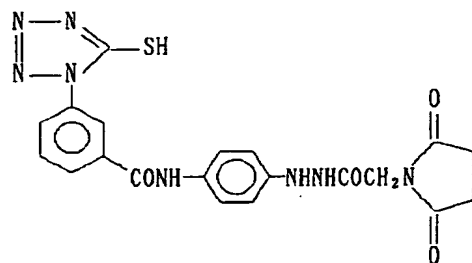
【0077】

【化22】

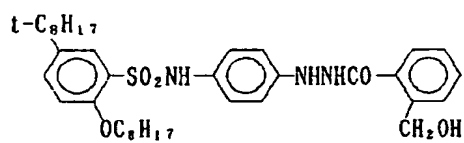
35

36

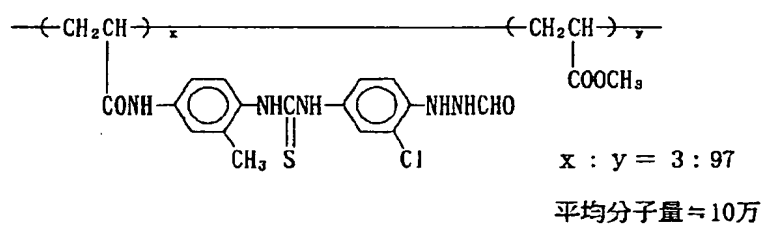
III-23



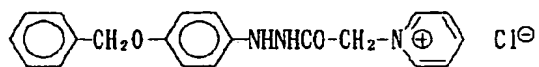
III-24



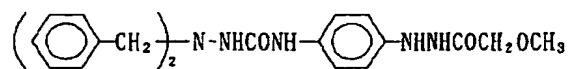
III-25



III-26



III-27



【0078】

【化23】

38

CCCCCc1ccc(cc1)Oc2ccccc2OCCCNc3ccccc3S(=O)(=O)Nc4ccc(cc4)NNC=OCc1cc(C)c(S(=O)(=O)Nc2ccc(NN=CC=O)cc2)cc1CN(Cc1ccc[n+](c1)CC(C)(C)C)CC(C)(C)C.[Cl-]Cc1ccc(cc1S(=O)(=O)Nc2ccc(cc2)NNC=O)SCCCOC(CCCCOC(CCCCOC(CCCCCC)O)CO)COCCCC1=CC=C(C=C1)CN(C)(C)CC(=O)Nc2ccccc2S(=O)(=O)Nc3ccc(NN=O)cc3C=O.[Cl-]C1CCCCC1SCCNC(=O)Nc2ccccc2C=O

【化 2 4】

40

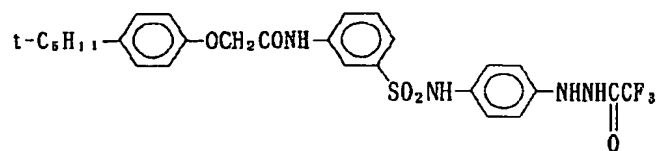
N#N1N=C(S)N1c2ccccc2S(=O)(=O)Nc3ccc(NNC(=O)C(F)(F)F)cc3
$$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{NCONH} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NHNHCOCH}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_5\text{H}_{11-t}$$
CCCCCCCC[N+]1(CCCCCC1)CCNC(=O)c2ccccc2S(=O)(=O)Nc3ccc(NN=NC=O)cc3.[Cl-]CCCCCCCCSC(=O)Nc1ccc(cc1)S(=O)(=O)Nc2ccc(cc2)NN=OCCCCCCCCSCCNC(=O)c1ccc(cc1)S(=O)(=O)Nc2ccc(cc2)NNC=O

【化 2 5】

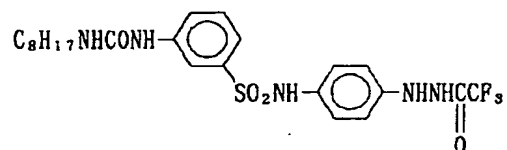
41

42

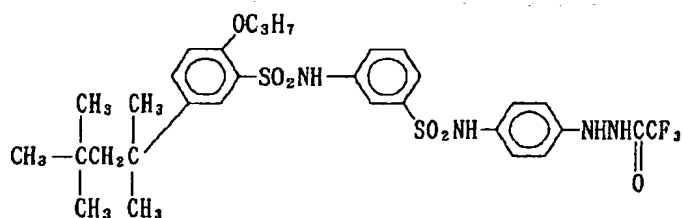
III-38



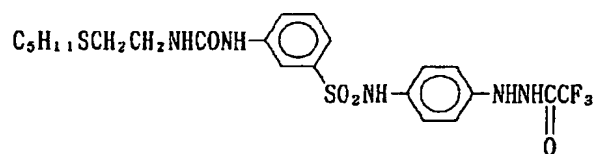
III-39



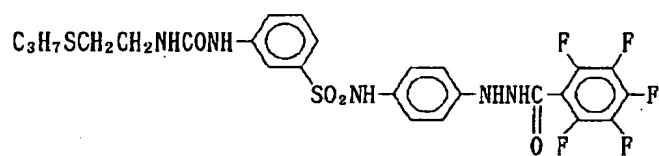
III-40



III-41



III-42



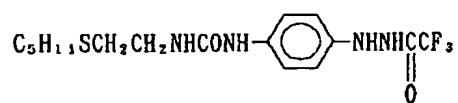
【0081】

【化26】

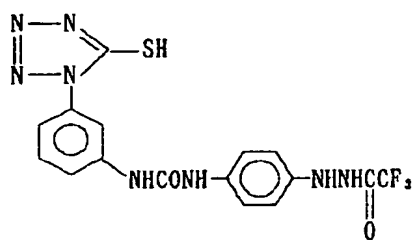
43

44

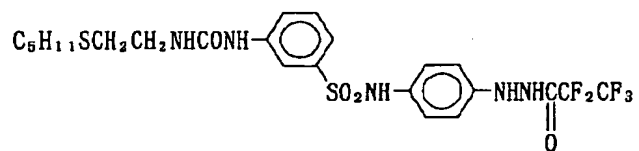
III-43



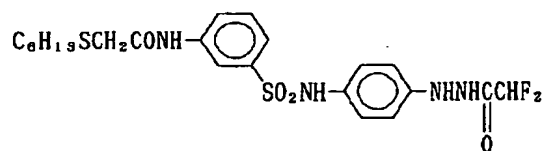
III-44



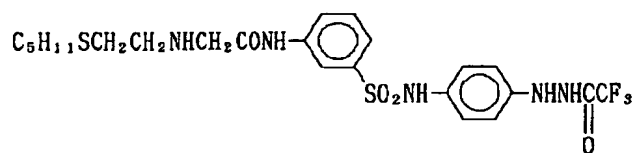
III-45



III-46



III-47



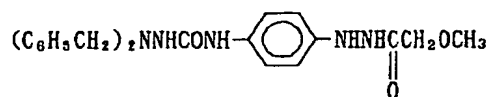
【0082】

【化27】



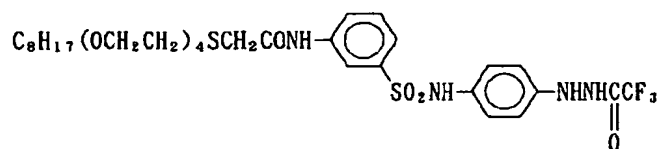
45

III-48

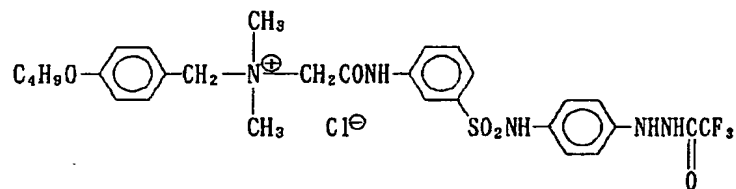


46

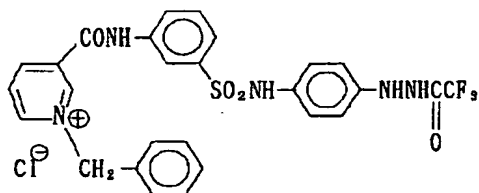
III-49



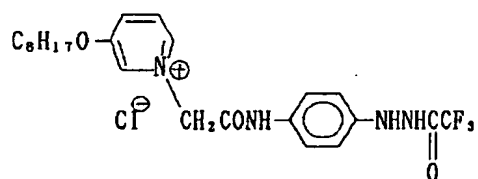
III-50



III-51



III-52



【0083】本発明に用いられるヒドラジン誘導体としては、上記のもの他に、RESEARCHDISCLOSURE Item 2 3516 (1983年11月号、P. 346) およびそこに引用された文献の他、米国特許第4,080,207号、同4,269,929号、同4,276,364号、同4,278,748号、同4,385,108号、同4,459,347号、同4,478,928号、同4,560,638号、同4,686,167号、同4,912,016号、同4,988,604号、同4,994,365号、同5,041,355号、同5,104,769号、英国特許第2,011,391B号、欧州特許第217,310号、同301,799号、同356,898号、特開昭60-1797

34号、同61-170733号、同61-270744号、同62-178246号、同62-270948号、同63-29751号、同63-32538号、同63-104047号、同63-121838号、同63-129337号、同63-223744号、同63-234244号、同63-234245号、同63-234246号、同63-294552号、同63-306438号、同64-10233号、特開平1-90439号、同1-100530号、同1-105941号、同1-105943号、同1-276128号、同1-280747号、同1-283548号、同1-283549号、同1-285940号、同2-2541号、同2-77057号、同2-139538号、同2

—196234号、同2-196235号、同2-198440号、同2-198441、同2-198442号、同2-220042号、同2-221953号、同2-221954号、同2-285342号、同2-285343号、同2-289843号、同2-302750号、同2-304550号、同3-37642号、同3-54549号、同3-125134号、同3-184039号、同3-240036号、同3-240037号、同3-259240号、同3-280038号、同3-282536号、同4-51143号、同4-56842号、同4-84134号、同2-230233号、同4-96053号、同4-216544号、同5-45761号、同5-45762号、同5-45763号、同5-45764号、同5-45765号、特願平5-94925に記載されたものを用いることができる。

【0084】本発明におけるヒドラジン誘導体の添加量としてはハロゲン化銀1モルあたり $1 \times 10^{-6}$ モルないし $5 \times 10^{-2}$ モル含有されるのが好ましく、特に $1 \times 10^{-5}$ モルないし $2 \times 10^{-2}$ モルの範囲が好ましい添加量である。

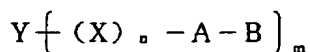
【0085】本発明のヒドラジン誘導体は、適当な水混和性有機溶媒、例えばアルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン）、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。また、既に良く知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、ヒドラジン誘導体の粉末を水の中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散して用いることもできる。

【0086】本発明のハロゲン化銀写真感光材料には、ハロゲン化銀乳剤層、またはその他の親水性コロイド層中に、アミン誘導体、オニウム塩、ジスルフィド誘導体、およびヒドロキシアミン誘導体などの造核促進剤を添加するのが好ましい。本発明に用いられるアミン誘導体としては、下記一般式(IV)～(VIII)で表わされる化合物が好ましい。

一般式(IV)

【0087】

【化28】



【0088】(式中、Yはハロゲン化銀に吸着する基を表す。Xは水素原子、炭素原子、窒素原子、酸素原子、

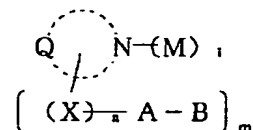
硫黄原子から選ばれた原子または原子群よりなる2価の連結基を表す。Aは2価の連結基を表す。Bはアミノ基、アンモニウム基および含窒素ヘテロ環を表し、アミノ基は置換されていてもよい。mは1、2又は3を表し、nは0又は1を表す。)

Yが表すハロゲン化銀に吸着する基としては含窒素複素環化合物があげられる。Yが含窒素複素環化合物を表す場合は一般式(IV)の化合物は下記一般式(IV-a)で表わされる。

一般式(IV-a)

【0089】

【化29】



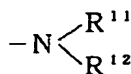
【0090】式中lは0または1を表し、mは1、2または3を表し、nは0または1を表す。[(X)<sub>n</sub>-A-B]<sub>m</sub>は前記一般式(IV)におけるそれと同義であり、Qは炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子の少なくとも一種の原子から構成される5または6員の複素環を形成するのに必要な原子群を表す。またこの複素環は炭素芳香環または複素芳香環と縮合していてもよい。Qによって形成される複素環としては例えばそれぞれ置換または無置換のインダゾール類、ベンズイミダゾール類、ベンゾトリアゾール類、ベンズオキサゾール類、ベンズチアゾール類、イミダゾール類、チアゾール類、オキサゾール類、トリアゾール類、テトラゾール類、アザインデン類、ピラゾール類、インドール類、トリアジン類、ピリミジン類、ピリジン類、キノリン類等が挙げられる。Mは水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム基、アルカリ条件下でM=Hまたはアルカリ金属原子となりうる基を表す。また、これらの複素環はニトロ基、ハロゲン原子、メルカプト基、シアノ基、それぞれ置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基、アルケニル基、アララルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、スルホニルオキシ基、ウレイド基、チオウレイド基、アシル基、ヘテロ環基、オキシカルボニル基、オキシカルボニルアミノ基、アミノ基、カルボン酸またはその塩、スルホン酸またはその塩、ヒドロキシ基などで置換されていてもよい。Xが表す2価の連結基としては例えば、-S-、-O-、-N(R<sub>1</sub>)-、-CO<sub>2</sub>-、-OCO-、-CON(R<sub>2</sub>)-、-N(R<sub>3</sub>)CO-、-SO<sub>2</sub>N(R<sub>4</sub>)-、-N(R<sub>5</sub>)SO<sub>2</sub>-、-N(R<sub>6</sub>)CON(R<sub>7</sub>)-、-N(R<sub>8</sub>)CSN(R<sub>9</sub>)-、-N(R<sub>10</sub>)CO<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-SO<sub>3</sub>

一、 $-\text{OSO}_2-$ 等が挙げられるが、これらの連結基はQとの間に直鎖または分岐のアルキレン基を介して結合されていてよい。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub> およびR<sub>10</sub>は水素原子、それぞれ置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアルケニル基、または置換もしくは無置換のアラルキル基を表わす。Aは2価の連結基を表わし、2価の連結基としては直鎖または分岐のアルキレン基、直鎖または分岐のアルケニレン基、直鎖または分岐のアラルキレン基、アリーレン基等が挙げられる。Aで表わされる上記の基はXとAは任意の組合せで更に置換されていてよい。Bの置換もしくは無置換のアミノ基は一般式(IV-b)で表わされるものである。

一般式(IV-b)

【0091】

【化30】

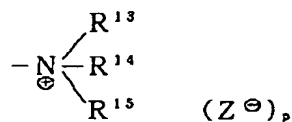


【0092】(式中、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>は同一であっても異なってもよく、各々水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1~30のアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基を表わし、これらの基は直鎖、分岐または環状でもよい。又、R<sup>11</sup>とR<sup>12</sup>は連結して環を形成してもよく、その中に1つまたはそれ以上のヘテロ原子を含んだ飽和のヘテロ環を形成するように環化されていてよく、例えばピロリジル基、ピペリジル基、モルホリノ基などを挙げることができる。又、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>の置換基としては例えば、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数20以下のアルコキシカルボニル基、炭素数20以下のアルコキシ基、炭素数20以下の単環式のアリールオキシ基、炭素数20以下のアシルオキシ基、炭素数20以下のアシル基、カルバモイル基、スルファモイル基、炭素数20以下のアシルアミノ基、スルホンアミド基、炭素数20以下のカルボンアミド基、炭素数20以下のウレイド基、アミノ基などが挙げられる。Bのアンモニウム基は一般式(IV-c)で表わされるものである。

一般式(IV-c)

【0093】

【化31】



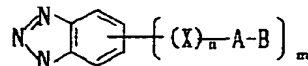
【0094】(式中、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>は上述の一般式(IV-b)におけるR<sup>11</sup>およびR<sup>12</sup>と同様の基であり、Z<sup>-</sup>はアニオンを表わす。Bの含窒素ヘテロ環は、少なくとも1つ以上の窒素原子を含んだ5または6員環であ

り、それらの環は置換基を有していてもよく、また他の環と縮合していてもよい。含窒素ヘテロ環としては例えばイミダゾリル基、ピリジル基、チアゾリル基などが挙げられる。一般式(IV)のうち好ましいものとしては、下記一般式(IV-m)、(IV-n)、(IV-o)または(IV-p)で表わされる化合物が挙げられる。

一般式(IV-m)

【0095】

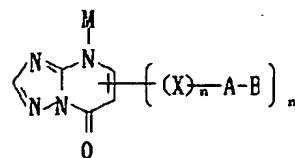
【化32】



【0096】一般式(IV-n)

【0097】

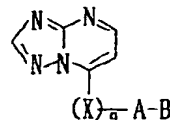
【化33】



【0098】一般式(IV-o)

【0099】

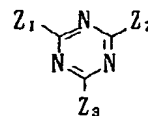
【化34】



【0100】一般式(IV-p)

【0101】

【化35】



【0102】(式中、 $-(\text{X})_n-\text{A}-\text{B}$ 、M、mは前記一般式(IV-a)のそれと同義である。Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>およびZ<sub>3</sub>は前記一般式(IV-a)における $-(\text{X})_n-\text{A}-\text{B}$ と同義であるか、又はハロゲン原子、炭素数20以下のアルコキシ基(例えばメトキシ基)、ヒドロキシ基、ヒドロキシアミノ基、置換および未置換のアミノ基を表わし、その置換基としては前記一般式(IV-b)におけるR<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>の置換基の中から選ぶことができる。但しZ<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>及びZ<sub>3</sub>の内の少なくとも1つは $-(\text{X})_n-\text{A}-\text{B}$ と同義である。またこれら複素環は一般式(IV)の複素環に適用される置換基で置換されてもよい。次に一般式(IV)で表わされる化合物例を示すが本発明はこれに限定されるものではない。

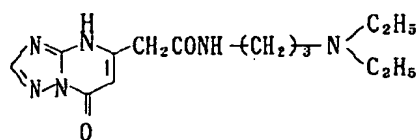
【0103】

51

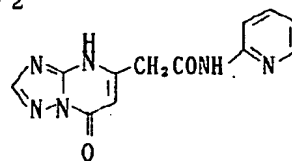
52

【化 3 6】

IV-1

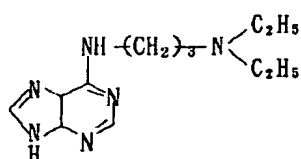


IV-2



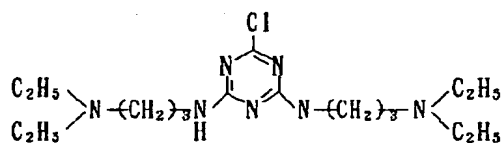
【0 1 0 4】

IV-3

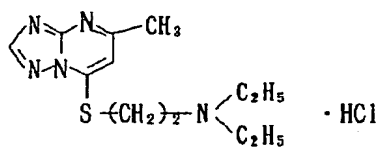


【化 3 7】

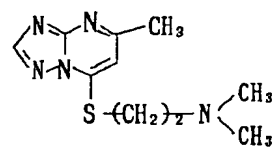
IV-4



IV-5

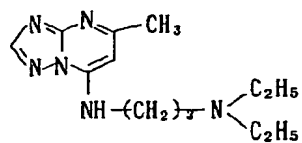


IV-6



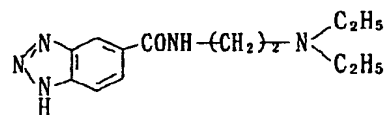
【0 1 0 5】

IV-7

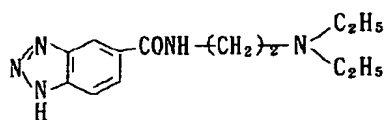


【化 3 8】

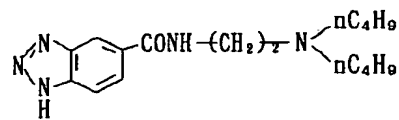
IV-8



IV-9



IV-10



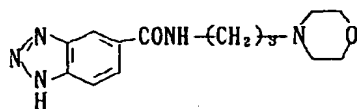
【0 1 0 6】

40

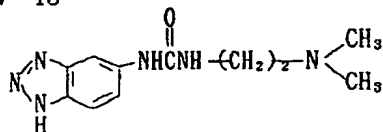
【化 3 9】

53

IV-11

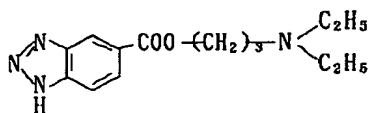


IV-13

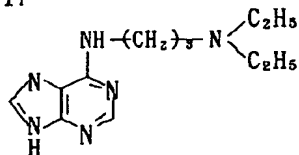


【0107】

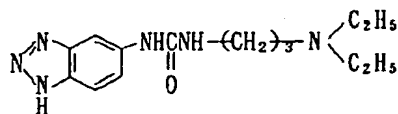
IV-15



IV-17

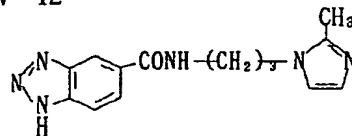


IV-19

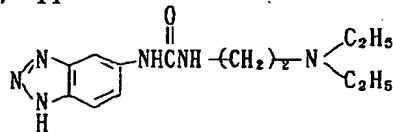


54

IV-12

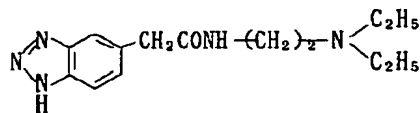


IV-14

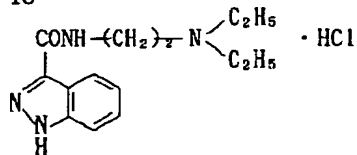


【化40】

IV-16



IV-18

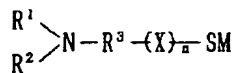


【0108】次に一般式 (V) について説明する。

一般式 (V)

【0109】

【化41】

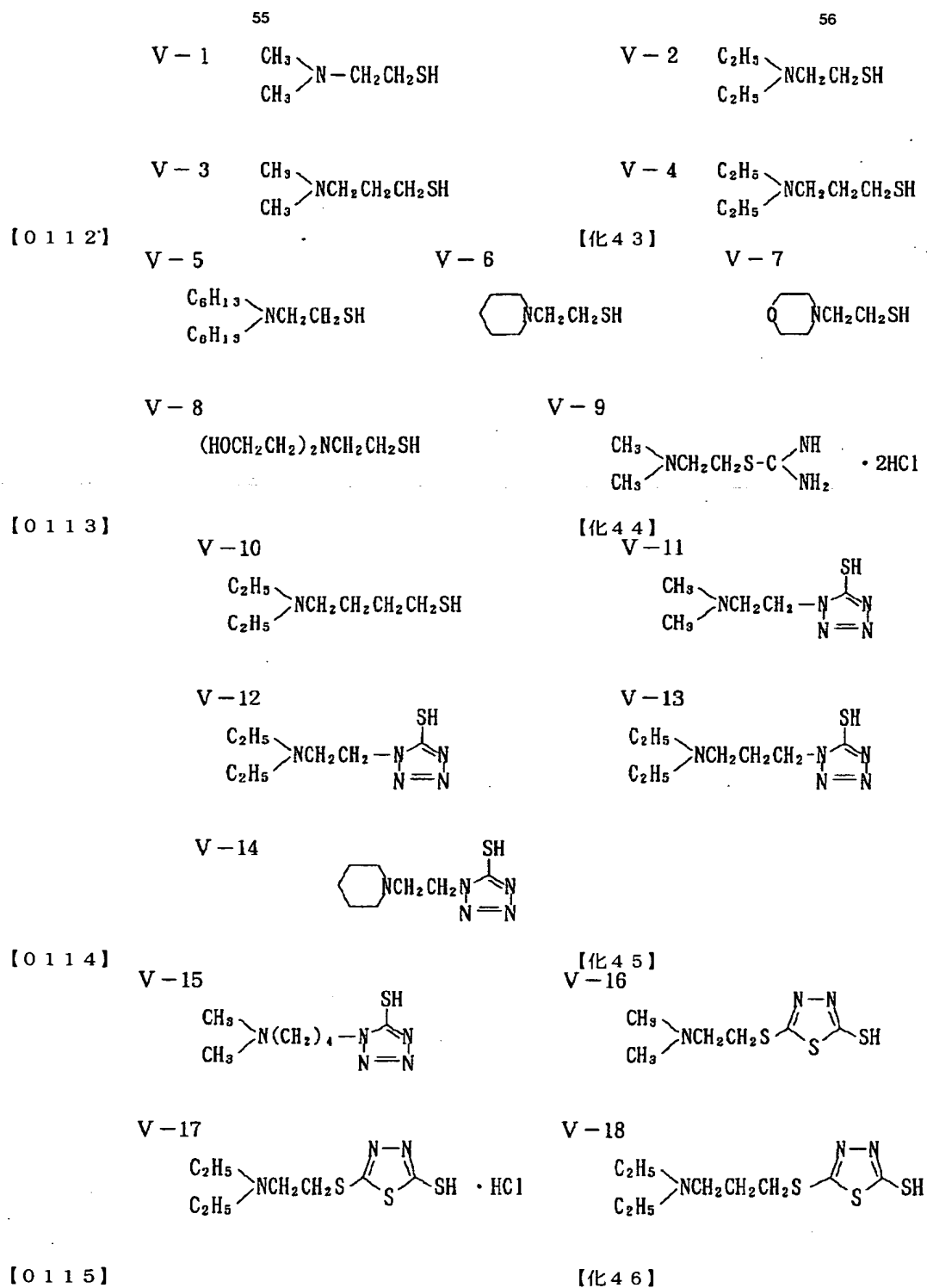


【0110】式中、 $R^1$ 、 $R^2$  は各々水素原子又は脂肪族残基を表わす。 $R^1$  と  $R^2$  は互に結合して環を形成してもよい。 $R^3$  は二価の脂肪族基を表わす。 $X$  は窒素、酸素若しくは硫黄原子を含む二価のヘテロ環を表わす。 $n$  は0または1を表わす。 $M$  は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、四級アンモニウム塩、四級ホスホニウム塩又はアミジノ基を表わす。 $R^1$ 、 $R^2$  の脂肪族残基としては、各々炭素1～12のアルキル基、アルケニル基およびアルキニル基が好ましくそれぞれ適当な基で置換されていてもよい。 $R^1$  と  $R^2$  とで環を形成する場合としては、炭素又は窒素・酸素の組合せからなる

30 5員又は6員の炭素環又はヘテロ環で、特に飽和の環が好ましい。 $R^1$  と  $R^2$  として特に好ましいものは炭素原子数1～3のアルキル基で更に好ましくはエチル基である。 $R^3$  の二価の脂肪族基としては $-R^4-$ 又は $-R^4-S-$ が好ましい。ここで $R^4$  は二価の脂肪族残基で、好ましくは炭素数1～6の飽和及び不飽和のものである。 $X$  のヘテロ環としては、窒素、酸素又は硫黄を含む5及び6員のヘテロ環でベンゼン環に縮合していてもよい。ヘテロ環として好ましくは芳香族のもので例えば、テトラゾール、トリアゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾチアゾール、ベンズオキサゾールなどである。このうち特にテトラゾールとチアジアゾールが好ましい。以下に一般式 (V) で表わされる化合物の具体例を挙げる。

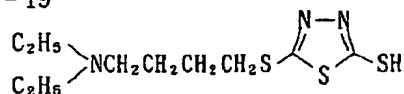
【0111】

【化42】

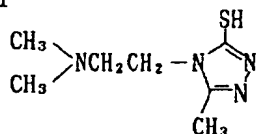


57

V-19



V-21

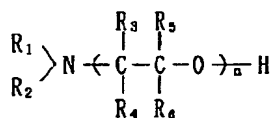


【0116】これらの一般式 (IV) 及び (V) で表わされる促進剤は、化合物の種類によって最適添加量が異なるが  $1.0 \times 10^{-3} \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは  $5.0 \times 10^{-3} \sim 0.3 \text{ g/m}^2$  の範囲で用いるのが望ましい。これらの促進剤は適当な溶媒 (H<sub>2</sub>O、メタノールやエタノールなどのアルコール類、アセトン、ジメチルホルムアミド、メチルセルソルブなど) に溶解して塗布液に添加される。次に一般式 (VI) ~ (VIII) について説明する。

一般式 (VI)

【0117】

【化47】

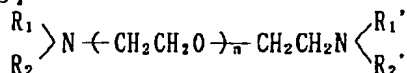


【0118】式中、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は各々水素原子、炭素数 1~30 のアルキル基、炭素数 3~30 のアルケニル基または炭素数 7~30 のアラルキル基を表わす。但し R<sub>1</sub> と R<sub>2</sub> が同時にアルキル基を表わす時は、R<sub>1</sub> + R<sub>2</sub> の炭素数は 10 以上を表わす。また R<sub>1</sub> と R<sub>2</sub> は同時に水素原子を表わすことはなく、互いに結合して環を形成してもよい。n は 2~50 の整数を表わす。R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> および R<sub>6</sub> は各々水素原子または炭素数 1~4 のアルキル基を表わす。

一般式 (VII)

【0119】

【化48】

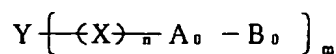


【0120】R<sub>1</sub>' と R<sub>2</sub>' は R<sub>1</sub> と R<sub>2</sub> と同意義を表わす。

一般式 (VIII)

【0121】

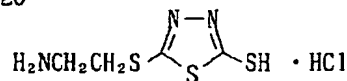
【化49】



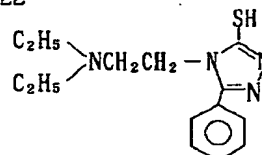
【0122】式中、Y はハロゲン化銀に吸着する基を表

58

V-20



V-22



し、X は水素原子、炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子から選ばれた原子または原子群よりなる 2 価の連結基を表し、A<sub>0</sub> は少なくとも 2 つのアルキレンオキシユニットを有する 2 価の連結基を表し、B<sub>0</sub> はアミノ基、アンモニウム基、または含窒素ヘテロ環基を表す。m は 1、2 または 3 を表し、n は 0 または 1 を表す。Y が表わすハロゲン化銀に吸着する基としては含窒素複素環化合物、複素環メルカプト化合物、脂肪族メルカプト化合物などがあげられる。次に上記一般式 (VI) と (VI)

20

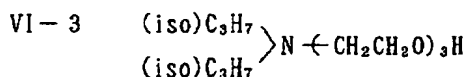
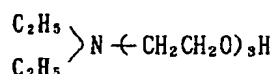
I) で表わされる化合物についてさらに詳しく説明する。R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は同じであっても異っていてもよく、各々水素原子、炭素数 1~30 のアルキル基 (置換基を有するものを含む。例えばメチル基、エチル基、n-ブチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、メトキシエチル基、エチルチオエチル基、ジメチルアミノエチル基、n-デシル基、n-ドデシル基、フェノキシエチル基、2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシエチル基、n-オクタデシル基、等) 炭素数 3~30 のアルケニル基 (置換基を有するものを含む。例えばアリル基、ブテニル基、ペンテニル基、等) または炭素数 7~30 のアラルキル基 (置換基を有するものを含む。例えばフェネチル基、ベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-tert-ブチルベンジル基、2, 4-ジ-tert-アミルフェネチル基、等) を表わす。また R<sub>1</sub> と R<sub>2</sub> は一体化して置換されていてもよいアルキレンとなり窒素原子とともに環を形成してもよい。(例えば、ピロリジン環、ピペリジン環、2-メチルピペリジン環、ヘキサメチレンイミン環、等)。R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> および R<sub>6</sub> は同じであっても異っていてもよく各々水素原子、炭素数 1~4 の低級アルキル基 (好ましくは置換基を有さない低級アルキル基。例えば、メチル基、エチル基、n-ブチル基、等) を表わす。ここで R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> が置換基を有する場合その置換基としては例えばハロゲン原子 (例えば塩素原子、臭素原子、等)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基 (例えばメトキシ基、等)、アリアルオキシ基 (例えばフェノキシ基、2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ基、等)、アルキルチオ基 (例えばメチルチオ基、等)、アリアルチオ基 (例えばフェニルチオ基、等)、アシルオキシ基 (例

40

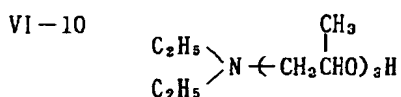
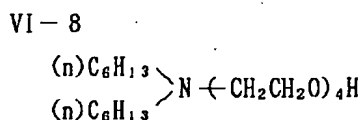
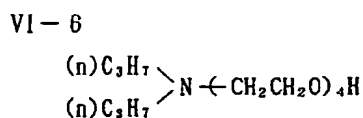
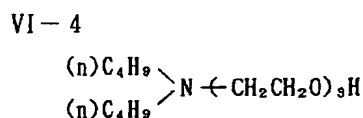
50

例えばアセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、等)、アミノ基(例えば無置換アミノ基、ジメチルアミノ基、等)、カルボンアミド基(例えばアセトアミド基、等)、スルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、等)、オキシカルボニルアミノ基(例えばメトキシカルボニルアミノ基、等)、ウレイド基(例えば無置換ウレイド、3,3-ジメチルウレイド基、等)、チオウレイド基(例えば無置換チオウレイド基、3-フェニルチオウレイド基、等)、アシル基(例えばアセチル基、ベンゾイル基、等)、オキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基、等)、カルバモイル基(例えばメチルカルバモイル基、4-メチルフェニルカルバモイル基、等)、スルホニル基(例えばメタンスルホニル基、等)、スルファモ

VI-1



【0124】



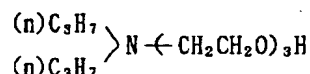
【0125】

イル基(例えばメチルスルファモイル基、4-メトキシフェニルスルファモイル基、等)、カルボン酸またはその塩、スルホン酸またはその塩等があげられる。一般式(VI)、(VII)中、好ましくはR<sub>1</sub> およびR<sub>2</sub> は各々炭素数1~30のアルキル基または炭素数7~30のアラルキル基を表わし、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> およびR<sub>6</sub> は水素原子を表わし、nは3~20の整数を表わす。一般式(VI)、(VII)中、より好ましくはR<sub>1</sub> およびR<sub>2</sub> は各々炭素数5~20のアルキル基を表わす。以下に一般式(VI)、(VII)で表わされる化合物の具体例を示すが、本発明の化合物はこれに限定されるものではない。

【0123】

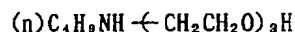
【化50】

VI-2

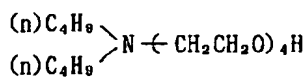


【化51】

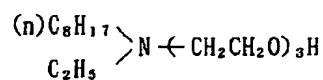
VI-5



VI-7



VI-9

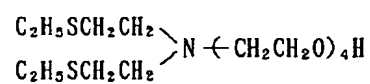


【化52】

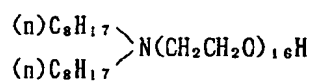


61

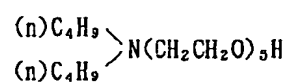
VI-11



VI-13

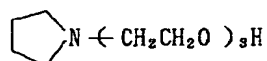


VI-15

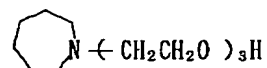


【0126】

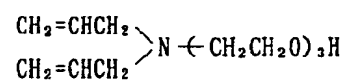
VI-17



VI-19

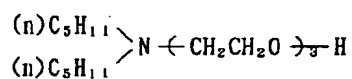


VI-21

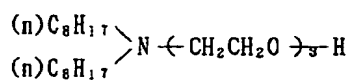


【0127】

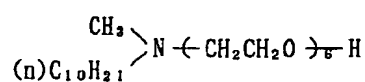
VI-23



VI-25



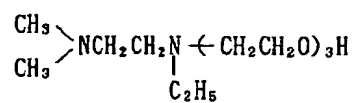
VI-27



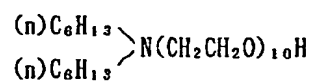
【0128】

62

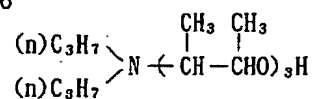
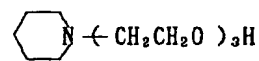
VI-12



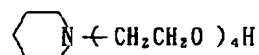
VI-14



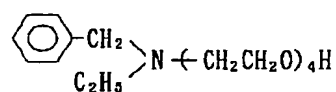
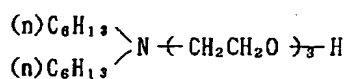
VI-16

【化53】  
VI-18

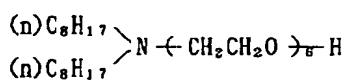
VI-20



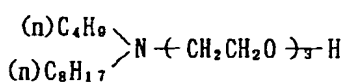
VI-22

【化54】  
VI-24

VI-26



VI-28

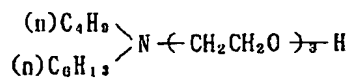


【化55】

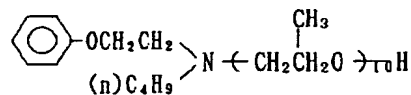
63

64

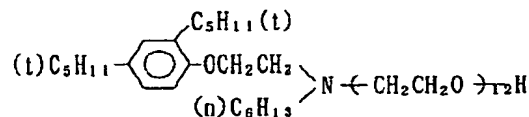
VI-29



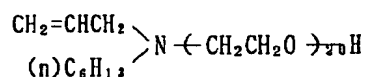
VI-30



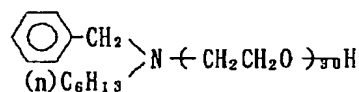
VI-31



VI-32

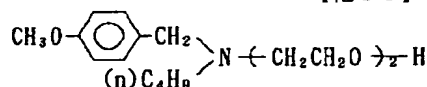


VI-33



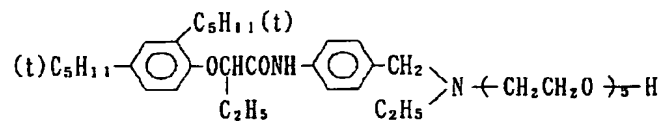
【0129】

VI-34

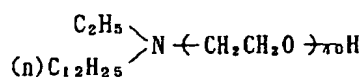


【化56】

VI-35



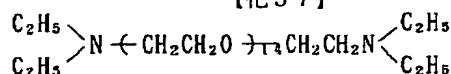
VI-36



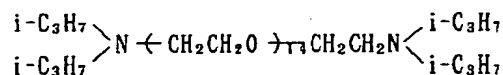
【0130】

【化57】

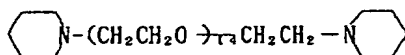
VII-1



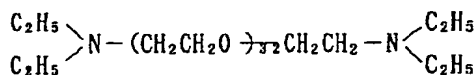
VII-2



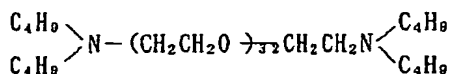
VII-3



VII-4



VII-5



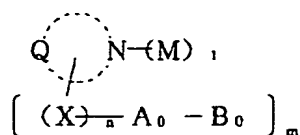
【0131】一般式 (VIII) の化合物について説明する。Y が表わすハロゲン化銀に吸着する基としては含窒素複素環化合物、複素環メルカプト化合物、脂肪族メルカプト化合物などがあげられる。Y が含窒素複素環化合物、複素環メルカプト化合物を表わす時は以下の一般式

(VIII-a) または (VIII-b) があげられる。

一般式 (VIII-a)

【0132】

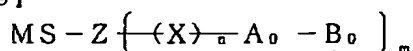
【化58】



【0133】一般式 (VIII-b)

【0134】

【化59】



【0135】一般式 (VIII-a) 中、 $l$  は0または1を表わし、 $-(\text{X})_n - \text{A}_0 - \text{B}_0$  は一般式 (VII I) のそれぞれと同意義であり、 $\text{Q}$  は炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子の少なくとも一種の原子から構成される5または6員の複素環を形成するのに必要な原子群を表わす。またこの複素環は炭素芳香環または複素芳香環と縮合していてもよい。 $\text{Q}$  によって形成される複素環としては例えばそれぞれ置換または無置換のインダゾール類、ベンズイミダゾール類、ベンゾトリアゾール類、ベンズオキサゾール類、ベンズチアゾール類、イミダゾール類、チアゾール類、オキサゾール類、トリアゾール類、テトラゾール類、アザインデン類、ピラゾール類、インドール類、トリアジン類、ピリミジン類、ピリジン類、キノリン類等があげられる。 $\text{M}$  は水素原子、アルカリ金属原子 (例えばナトリウム原子、カリウム原子、等)、アンモニウム基 (例えばトリメチルアンモニウム基、ジメチルベンジルアンモニウム基、等)、アルカリ条件下で $\text{M}=\text{H}$  またはアルカリ金属原子となりうる基 (例えばアセチル基、シアノエチル基、メタンスルホニルエチル基、等) を表わす。また、これらの複素環はニトロ基、ハロゲン原子 (例えば塩素原子、臭素原子、等)、メルカプト基、シアノ基、それぞれ置換もしくは無置換のアルキル基 (例えばメチル基、エチル基、プロピル基、 $t$ -ブチル基、シアノエチル基、メトキシエチル基、メチルチオエチル基、等)、アリール基 (例えばフェニル基、4-メタンスルホンアミドフェニル基、4-メチルフェニル基、3, 4-ジクロルフェニル基、ナフチル基、等)、アルケニル基 (例えばアリル基、等)、アラルキル基 (例えばベンジル基、4-メチルベンジル基、フェネチル基、等)、アルコキシ基 (例えばメトキシ基、エトキシ基、等)、アリールオキシ基 (例えばフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、等)、アルキルチオ基 (例えばメチルチオ基、エチルチオ基、メトキシエチルチオ基)、アリールチオ基 (例えばフェニルチオ基)、スルホニル基 (例えばメタンスルホニル基、エタンスルホニル基、 $p$ -トルエンスルホニル基、等)、カルバモイル基 (例えば無置換カルバモイル基、メチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、等)、スルファモイル基 (例えば無置換スルファモイル基、メチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル

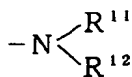
基、等)、カルボンアミド基 (例えばアセトアミド基、ベンズアミド基、等)、スルホンアミド基 (例えばメタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、 $p$ -トルエンスルホンアミド基、等)、アシルオキシ基 (例えばアセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、等)、スルホニルオキシ基 (例えばメタンスルホニルオキシ基、等)、ウレイド基 (例えば無置換のウレイド基、メチルウレイド基、エチルウレイド基、フェニルウレイド基、等)、チオウレイド基 (例えば無置換のチオウレイド基、メチルチオウレイド基、等)、アシル基 (例えばアセチル基、ベンゾイル基、等)、ヘテロ環基 (例えば1-モルホリノ基、1-ピペリジノ基、2-ピリジル基、4-ピリジル基、2-チエニル基、1-ピラゾリル基、1-イミダゾリル基、2-テトラヒドロフリル基、テトラヒドロチエニル基、等)、オキシカルボニル基 (例えばメトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、等)、オキシカルボニルアミノ基 (例えばメトキシカルボニルアミノ基、フェノキシカルボニルアミノ基、2-エチルヘキシルオキシカルボニルアミノ基、等)、アミノ基 (例えば無置換アミノ基、ジメチルアミノ基、メトキシエチルアミノ基、アニリノ基、等)、カルボン酸またはその塩、スルホン酸またはその塩、ヒドロキシ基などで置換されていてもよい。 $\text{X}$  が表わす2価の連結基としては例えば、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}_1)-$ 、 $-\text{C}(\text{O}_2)-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CON}(\text{R}_2)-$ 、 $-\text{N}(\text{R}_3)\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}_4)-$ 、 $-\text{N}(\text{R}_5)\text{SO}_2-$ 、 $-\text{N}(\text{R}_6)\text{CON}(\text{R}_7)-$ 、 $-\text{N}(\text{R}_8)\text{CSN}(\text{R}_9)-$ 、 $-\text{N}(\text{R}_{10})\text{CO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_3-$ 、 $-\text{OSO}_2-$ 、等があげられるが、これらの連結基は $\text{Q}$  との間に直鎖または分岐のアルキレン基 (例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、1-メチルエチレン基、等) を介して結合されていてもよい。 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$ 、 $\text{R}_9$  および $\text{R}_{10}$  は水素原子、それぞれ置換もしくは無置換のアルキル基 (例えばメチル基、エチル基、プロピル基、 $n$ -ブチル基、等)、置換もしくは無置換のアリール基 (例えばフェニル基、2-メチルフェニル基、等)、置換もしくは無置換のアルケニル基 (例えばプロペニル基、1-メチルビニル基、等)、または置換もしくは無置換のアラルキル基 (例えばベンジル基、フェネチル基、等) を表わす。 $\text{A}_0$  は少なくとも2つのアルキレンオキシユニットを有する2価の連結基を表わすが好ましくは $-\text{C}(\text{R}_1')(\text{R}_2')\text{C}(\text{R}_3')(\text{R}_4')\text{O}-$ を表わす。 $\text{R}_1'$ 、 $\text{R}_2'$ 、 $\text{R}_3'$  および $\text{R}_4'$  は各々水素原子、炭素数1~4のアルキル基 (例えばメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基等) を表わし、 $q$  は2~50の整数を表わす。 $\text{B}_0$  の置換もしくは無置換のアミノ基は一般式 (VIII-c) で表わされるものである。

一般式 (VIII-c)

67

【0136】

【化60】



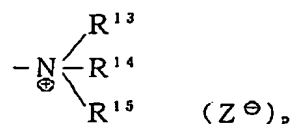
【0137】（式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ は同一であっても異なってもよく、各々水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～30のアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基を表わし、これらの基は直鎖（例えばメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $n$ -オクチル基、アリル基、3-ブテニル基、ベンジル基、1-ナフチルメチル基、等）、分岐（例えばisoプロピル基、 $t$ -オクチル基、等）、または環状（例えばシクロヘキシル基、等）でもよい。又、 $R^{11}$ と $R^{12}$ は連結して環を形成してもよく、その中に1つまたはそれ以上のヘテロ原子（例えば酸素原子、硫黄原子、窒素原子など）を含んだ飽和のヘテロ環を形成するように環化されていてもよく、例えばピロリジル基、ピペリジル基、モルホリノ基などを挙げることができる。又、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ の置換基としては例えば、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子である。）、ヒドロキシ基、炭素数20以下のアルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基など）、炭素数20以下のアルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基など）、炭素数20以下の単環式のアリールオキシ基（例えばフェノキシ基、 $p$ -トリルオキシ基など）、炭素数20以下のアシルオキシ基（例えばアセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基など）、炭素数20以下のアシル基（例えばアセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基、メシル基など）、カルバモイル基（例えばカルバモイル基、 $N$ 、 $N$ -ジメチルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基、ピペリジノカルボニル基など）、スルファモイル基（例えばスルファモイル基、 $N$ 、 $N$ -ジメチルスルファモイル基、モルホリノスルホニル基、ピペリジノスルホニル基など）、炭素数20以下のアシルアミノ基（例えばアセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、メシルアミノ基など）、スルホンアミド基（エチルスルホンアミド基、 $p$ -トルエンスルホンアミド基など）、炭素数20以下のカルボンアミド基（例えばメチルカルボンアミド基、フェニルカルボンアミド基など）、炭素数20以下のウレイド基（例えばメチルウレイド基、フェニルウレイド基など）、アミノ基（一般式（5）と同義のもの）などが挙げられる。 $B_0$ のアンモニウム基は一般式（VIII-d）で表わされるものである。

一般式（VIII-d）

【0138】

【化61】

68



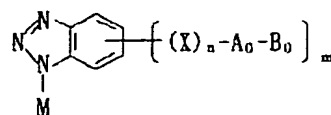
【0139】（式中、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ は上述の一般式（5）における $R^{11}$ および $R^{12}$ と同義の基であり、 $Z^-$ はアニオンを表わし、例えばハライドイオン（例えば $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ など）、スルホナートイオン（例えばトリフルオロメタンスルホナート、パラトルエンスルホナート、ベンゼンスルホナート、パラクロロベンゼンスルホナートなど）、スルファトイオン（例えばエチルスルファート、メチルスルファートなど）、パークロラート、テトラフルオロボラートなどが挙げられる。 $p$ は0または1を表わし、化合物が分子内塩を形成する場合は0である。）

$B_0$ の含窒素ヘテロ環は、少なくとも1つ以上の窒素原子を含んだ5または6員環であり、それらの環は置換基を有していてもよく、また他の環と縮合していてもよい。含窒素ヘテロ環としては例えばイミダゾリル基、ピリジル基、チアゾリル基などが挙げられる。一般式（VII-a）のうち好ましいものとしては、下記一般式（VII-e）、（VIII-f）または（VIII-g）で表わされる化合物が挙げられる。

一般式（VIII-e）

【0140】

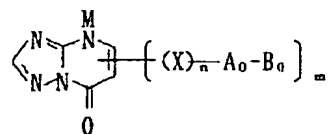
【化62】



【0141】一般式（VIII-f）

【0142】

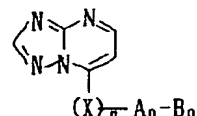
【化63】



【0143】一般式（VIII-g）

【0144】

【化64】

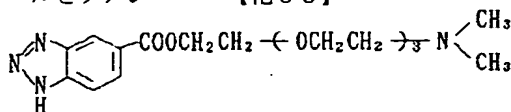


【0145】式中、 $-(X)_n-A_0-B_0$ 、 $M$ 、 $m$ は前記一般式（VI）のそれぞれと同意義を表わす。次に一般式（VIII-b）について詳細に説明する。 $Z$ は炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、セレン原子からなる複素環を表わす。 $Z$ で表わされる複素環としては、5

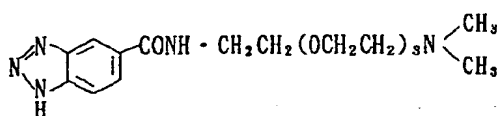
69

ないし6員の複素環が好ましく、炭素芳香環または複素芳香環と縮合していてもよい。複素環として好ましくはテトラゾール、トリアゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、セレナゾール、イミダゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンズチアゾール、ベンズオキサゾール、ベンズセレナゾール、テトラアザインデン、トリアザインデン、ペンタアザインデン環があげられる。このうち特にテトラゾールとチアジ

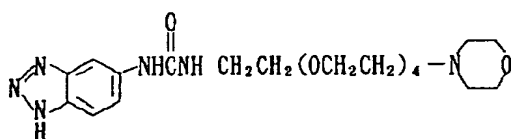
VIII-1



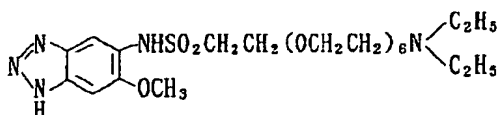
VIII-2



VIII-3

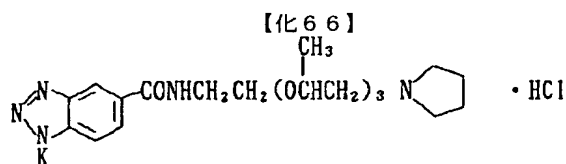


VIII-4

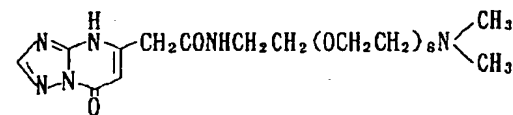


【0147】

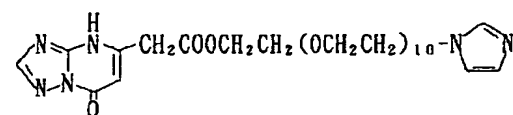
VIII-5



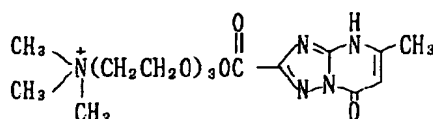
VIII-6



VIII-7



VIII-8



【0148】

アゾールが好ましい。またこれらの複素環は一般式

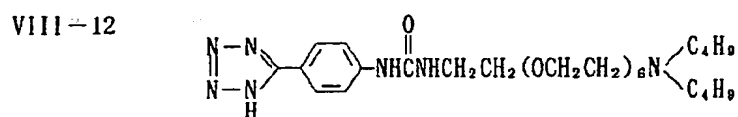
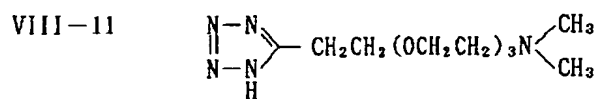
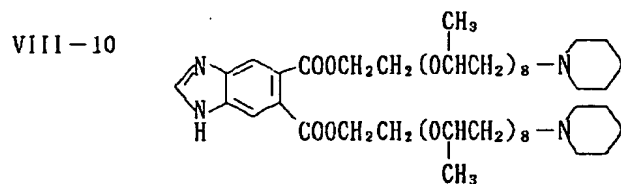
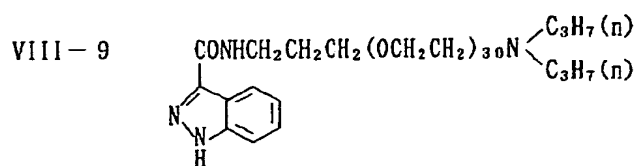
(3) のQであげた置換基で置換されていてもよい。またM、 $-\{ (X)_n - A_0 - B_0 \}_m$ は、一般式 (VIII-a) のそれぞれと同意義である。以下に一般式 (VII I) で示される化合物の具体例をあげるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0146】

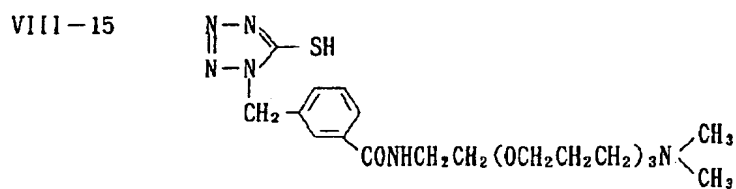
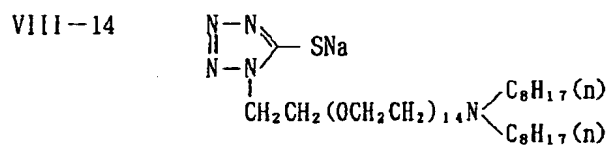
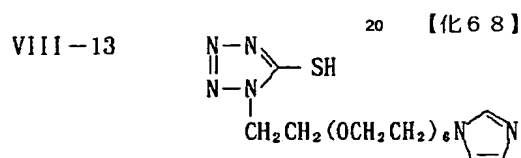
【化65】

71

72



【0149】



【0150】

【化69】

74

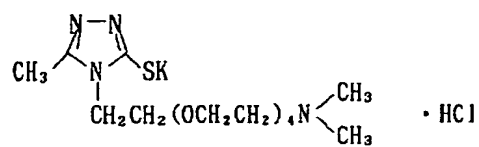
$$\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \\ || \quad \diagup \\ \text{N} - \text{N} \quad \text{SH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N} \begin{cases} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{cases} \end{array}$$
[illegible]CN(C)CCOCCNC(=O)c1ccc(cc1C2=CN=N2S)ClCN(C)CCCCOCCOC(=O)c1ccc(cc1)N2C(S)=NC=N2N#N=C(S)c1ccccc1C(=O)NCCCOCCOC(C)CCCCCN2CCCCC2CN(C)CCOCCNC(=O)c1ccc(cc1N2C(=S)N=N2)C(=O)N

【化 7 1】

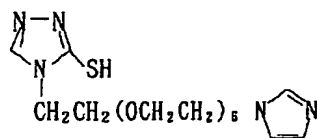
75

76

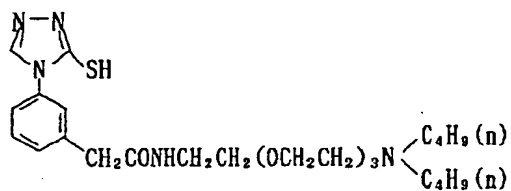
VIII-22



VIII-23



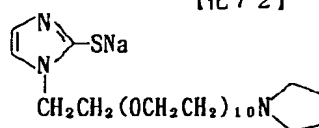
VIII-24



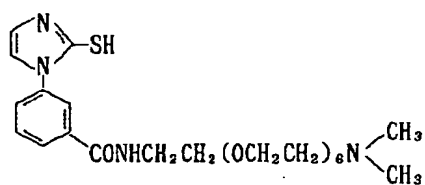
【0153】

【化72】

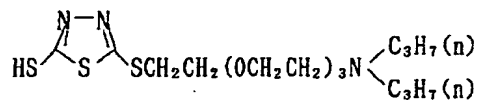
VIII-25



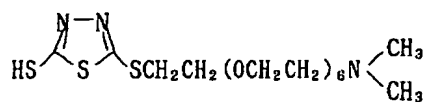
VIII-26



VIII-27



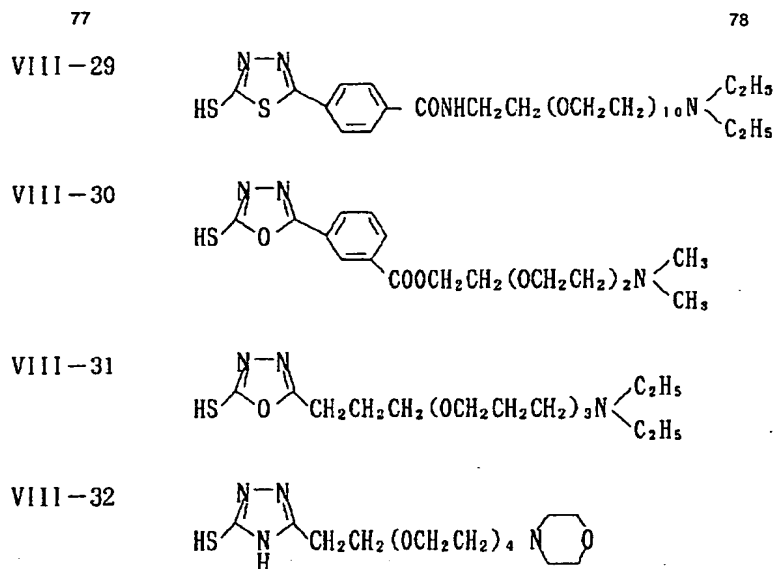
VIII-28



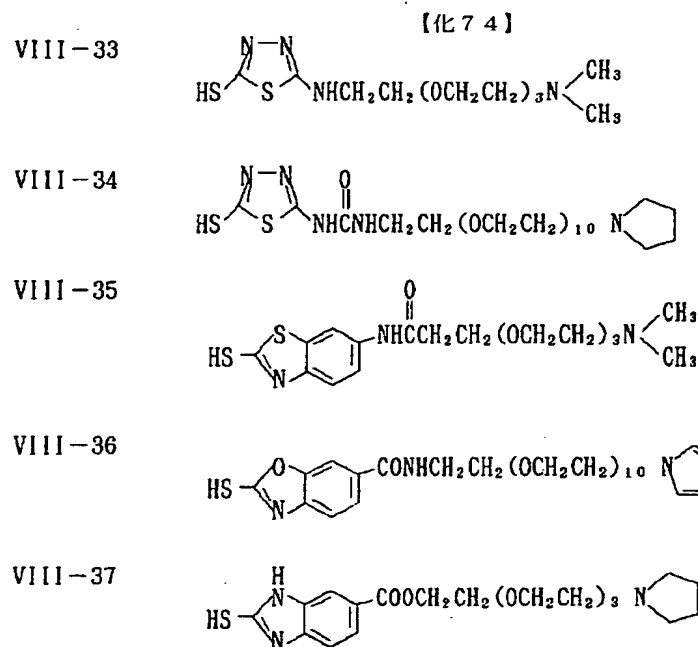
【0154】

【化73】





【0155】

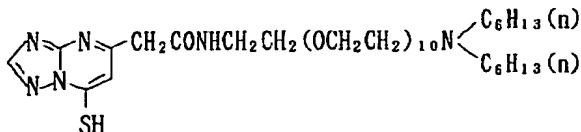


【0156】

【化 7 5】

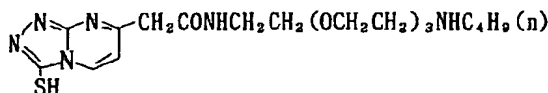
79

VIII-38



80

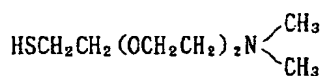
VIII-39



VIII-40



VIII-41



【0157】本発明の一般式 (VI)、(VII) および (VIII) で表わされる化合物はアミン化合物のエチレンオキシド化合物への付加反応、またはアミン化合物のポリアルキレングリコールモノハロヒドリンへの置換反応により容易に合成できる。一般式 (VI)、(VII) および (VIII) で表わされたアミノ化合物は現像液に含有させて用いることもできる。一般式 (VI)、(VII)、(VIII) で表わされたアミノ化合物を現像液に含有させて用いる場合、その使用量は現像液 1 リットル当り 0.005 ~ 0.30 モル/リットルの範囲、特に 0.01 ~ 0.2 モル/リットルの範囲であることが好ましい。一般式 (VI)、(VII)、(VIII) で表わされるアミノ化合物は現像液 (水) に対する溶解度が比較的低く、保存や運搬の便宜のため現像液を使用時よりも濃縮してその体積を減少させようとするところこれらのアミノ化合物が析出・沈澱することがある。ところが下記一般式 (Y) または一般式 (Z) で表わされる化合物を併用すると液を濃縮してもかような析出・沈澱の発生を防止できるので好ましい。

一般式 (Y)

【0158】

【化76】



【0159】一般式 (Z)

【0160】

【化77】



【0161】ここで M は水素原子 Na、K、NH<sub>4</sub> を示す。R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub> は炭素数 3 以上のアルキル基又はアルキルベンゼン基又はベンゼン基をあらわす。一般式 (Y) の化合物の具体例としては p-トルエンスルホン酸ナトリウム、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、1-ヘキサンスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。一般式 (Z) の化合物の具体例としては安息香酸ナトリウム、p-トルイル酸ナトリウム、イソ酪酸カリウム、n-カプロン酸

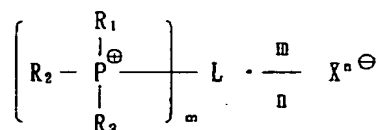
ナトリウム、n-カプリル酸ナトリウム、n-カプリン酸ナトリウム等が挙げられる。一般式 (Y) 又は (Z) で表わされる化合物の使用量は前記一般式 (VI) のアミノ化合物の使用量に応じて変化するが通常 0.005 モル/リットル以上、特に 0.03 モル/リットル ~ 0.1 モル/リットルが適当である。またこれらのアミノ化合物 1 モルに対して 0.5 ~ 20 モルの範囲が適当である。一般式 (VI)、(VII)、(VIII) で表わされるアミノ化合物をハロゲン化銀感光材料に内蔵させる場合には、 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$  モル/㎡<sup>2</sup>、好ましくは、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$  モル/㎡<sup>2</sup> が良い。写真感光材料中に含有させるときには、ハロゲン化銀乳剤層に含有させるのが好ましいがそれ以外の非感光性の親水性コロイド層 (例えば保護層、中間層、フィルター層、ハレーション防止層など) に含有させてもよい。具体的には使用する化合物が水溶性の場合には水溶液として、また難水溶性の場合にはアルコール類、エステル類、ケトン類などの水と混和しうる有機溶媒の溶液として、親水性コロイド溶液に添加すればよい。また本発明の一般式 (VI)、(VII) と一般式 (VIII) を組合せて感光材料中に使用してもよい。本発明の一般式 (VI)、(VII) で表わされる化合物を含む現像液で処理されるハロゲン化銀感光材料には、一般式 (VII) または (VIII) で表わされる化合物が添加されていてもよいし、添加されていなくてもよい。また、本発明の一般式 (VII) または (VIII) で表わされる化合物を含むハロゲン化銀感光材料を処理する現像液には、一般式 (VI) で表わされる化合物が添加されていてもよいし、添加されていなくてもよい。

【0162】本発明において好ましく用いられるオニウム塩は下記一般式 (A)、(B)、(C) 及び (D) で示される化合物である。

【0163】

【化78】

## 一般式 (A)

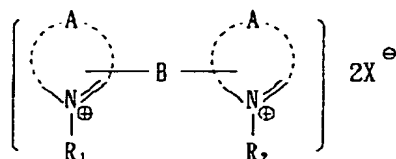


【0164】式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、シクロアルケニル基、ヘテロ環残基を表わし、これらは更に置換基を有していてもよい。 $m$ は1ないし4の整数を表わし、 $L$ はP原子とその炭素原子で結合する $m$ 価の有機基を表わし、 $n$ は1ないし3の整数を表わし、 $X$ は $n$ 価の陰イオンを表わし、 $X$ は $L$ と連結してもよい。

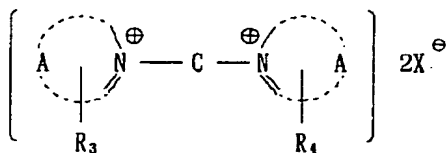
【0165】

【化79】

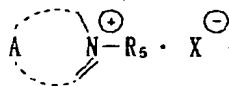
## 一般式 (B)



## 一般式 (C)



## 一般式 (D)



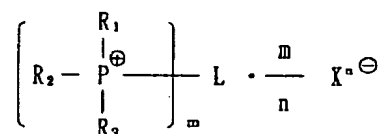
【0166】式中、 $A$ はヘテロ環を完成させるための有機基を表す。 $B$ 、 $C$ はそれぞれ2価の基を表す。 $R_1$ 、 $R_2$ は各々アルキル基またはアリール基を表し、 $R_3$ 、 $R_4$ は水素原子または置換基を表す。 $R_5$ はアルキル基を表す。 $X$ はアニオン基を表すが、分子内塩の場合は $X$ は必要ない。

【0167】一般式 (A) について詳細に説明する。

【0168】

【化80】

## 一般式 (A)



【0169】式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、シクロアルケニル基、ヘテロ環残基を表わし、これらはさらに置換基を有していてもよい。 $m$ は整数を表わし、 $L$ はP原子とその炭素原子で結合する $m$ 価の有機基を表わし、 $n$ は1ないし3の整数を表わし、 $X$ は $n$ 価の陰イオンを表わし、 $X$ は $L$ と連結していてもよい。

【0170】 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  で表わされる基の例として

は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基などの直鎖又は分枝状のアルキル基；置換、無置換のベンジル基などのアラルキル基；シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基などのアリール基；アリル基、ビニル基、5-ヘキセニル基、などのアルケニル基；シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基などのシクロアルケニル基；ピリジル基、キノリル基、フリル基、イミダゾリル基、チアゾリル基、チアジ

アゾリル基、ベンゾトリアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、モルホリル基、ピリミジル基、ピロリジル基などのヘテロ環残基が挙げられる。これらの基上に置換した置換基の例としては、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  で表わされる基の他に、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、ニトロ基、1、2、3級アミノ基、アルキル又はアリールエーテル基、アルキル又はアリールチオエーテル基、カルボンアミド基、カルバモイル基、スルホンアミド基、スルファモイル基、ヒドロキシ基、スルホキシ基、スルホニル基、カルボキシ基、スルホン酸基、シアノ基又はカルボニル基、が挙げられる。 $L$ で表わされる基の例としては $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  と同義の基のほか

にトリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、ペンタメチレン基、オクタメチレン基、ドデカメチレン基などのポリメチレン基、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基などの2価芳香族基、トリメチレンメチル基、テトラメチレンメチル基などの多価脂肪族基、フェニレン-1, 3, 5-トリル基、フェニレン-1, 2, 4, 5-テトライル基などの多価芳香族基などが挙げられる。 $X$ で表わされる陰イオンの例としては、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオンなどのハロゲンイオン、アセテートイオン、オキサレートイオン、フマレートイオン、ベンゾエートイオンなどのカルボキシレートイオン、p-トルエンスルホネー

ト、メタンスルホネート、ブタンスルホネート、ベンゼンスルホネートなどのスルホネートイオン、硫酸イオン、過塩素酸イオン、炭酸イオン、硝酸イオンが挙げられる。

【0171】一般式(A)において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ は好ましくは炭素数20以下の基であり、炭素数15以下のアリール基が特に好ましい。 $m$ は1または2が好ましく、 $m$ が1を表わす時、 $L$ は好ましくは炭素数20以下の基であり、総炭素数15以下のアルキル基またはアリール基が特に好ましい。 $m$ が2を表わす時、 $L$ で表わされる2価の有機基は好ましくはアルキレン基、アリーレン基またはこれらの基を結合して形成される2価の基、さらにはこれらの基と $-CO-$ 基、 $-O-$ 基、 $-NR_4-$ 基(ただし $R_4$ は水素原子または $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ と同義の基を表わし、分子内に複数の $R_4$ が存在する時、これらは同じであっても異なっているとしても良く、さらには互いに結合していても良い)、 $-S-$ 基、 $-SO-$ 基、 $-SO_2-$ 基を組みあわせて形成される2価の基である。 $m$ が2を表わす時、 $L$ はその炭素原子でP原子と

結合する総炭素数20以下の2価基であることが特に好ましい。 $m$ が2以上の整数を表わす時、分子内に $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ はそれぞれ複数存在するが、その複数の $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ はそれぞれ同じであっても異なっているても良い。 $n$ は1または2が好ましく、 $m$ は1または2が好ましい。 $X$ は $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、または $L$ と結合して分子内塩を形成しても良い。

【0172】本発明の一般式(A)で表わされる化合物の多くのものは公知であり、試薬として市販のものである。一般的合成法としては、ホスフィン酸類をハロゲン化アルキル類、スルホン酸エステルなどのアルキル化剤と反応させる方法：あるいはホスホニウム塩類の対陰イオンを常法により交換する方法がある。

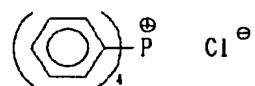
【0173】一般式(A)で表わされる化合物の具体例を以下に示す。但し、本発明は以下の化合物に限定されるものではない。

【0174】

【化81】

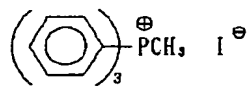
85

A-101

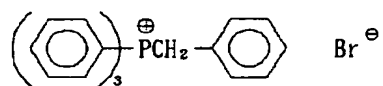


86

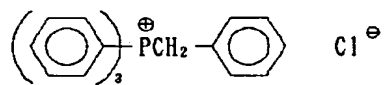
A-102



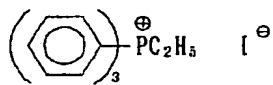
A-103



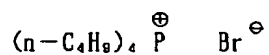
A-104



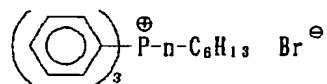
A-105



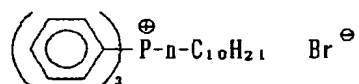
A-106



A-107



A-108



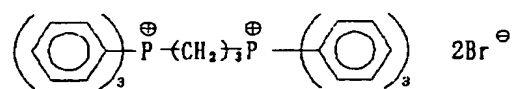
【0175】

【化82】

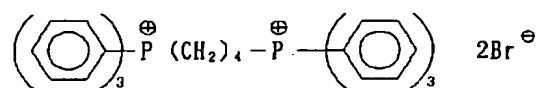
87

88

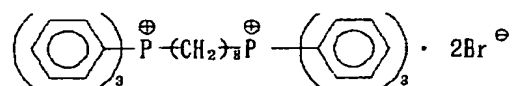
A-109



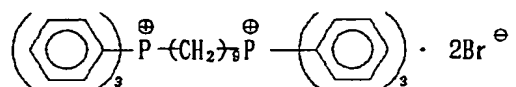
A-110



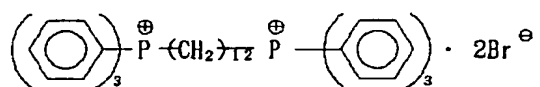
A-111



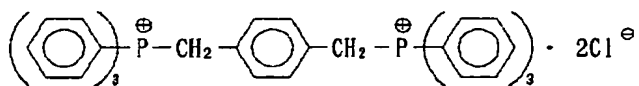
A-112



A-113



A-114



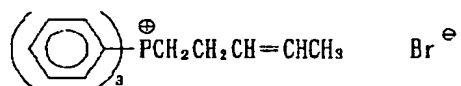
【0176】

【化83】

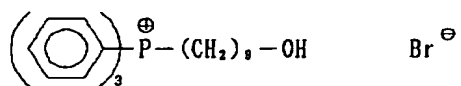
89

90

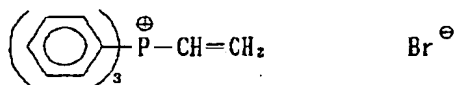
A-115



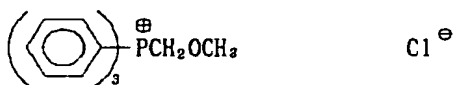
A-116



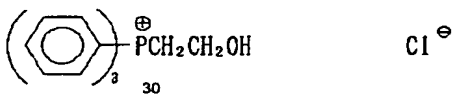
A-117



A-118



A-119



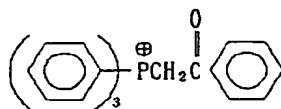
【0177】

【化84】

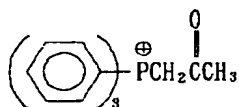
91

92

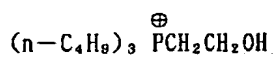
A - 1 2 0

 $\text{Br}^-$ 

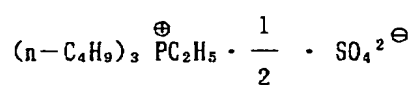
A - 1 2 1

 $\text{Cl}^-$ 

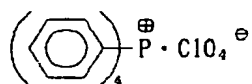
A - 1 2 2

 $\text{Br}^-$ 

A - 1 2 3



A - 1 2 4



【0178】

【化85】



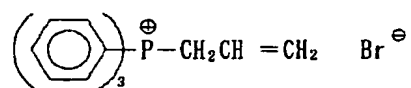
93

94

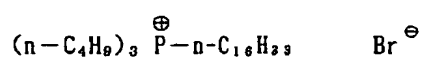
A-125



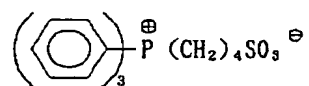
A-126



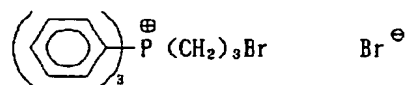
A-127



A-128



A-129



【0179】

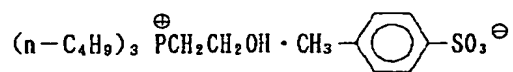
【化86】

30

40

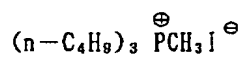
50

95  
A-130

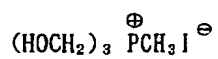


96

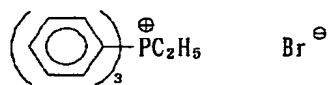
A-131



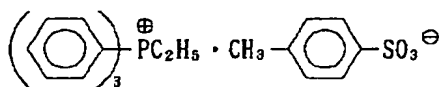
A-132



A-133



A-134



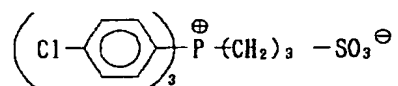
【0180】

【化87】

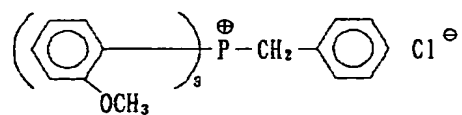
97

98

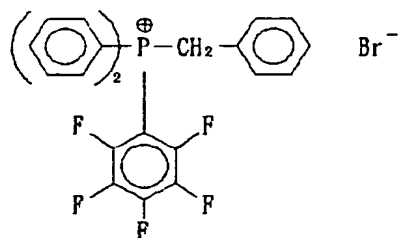
A-135



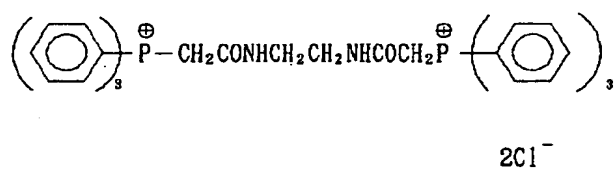
A-136



A-137



A-138



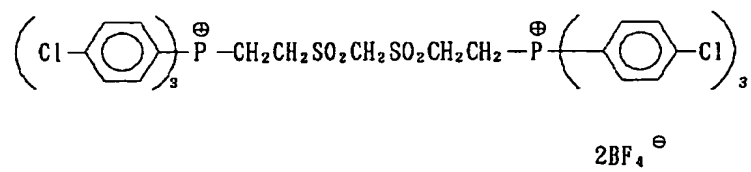
【0181】

【化88】

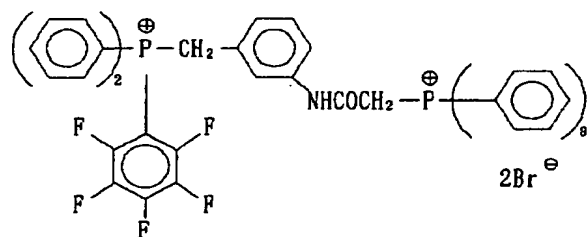
99

100

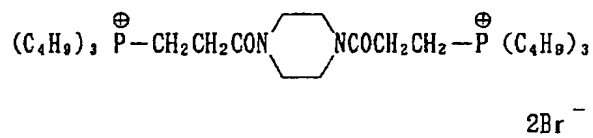
A-139



A-140



A-141



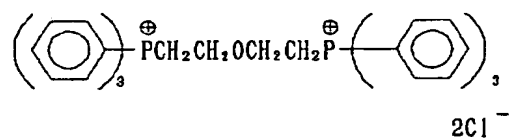
【0182】

30 【化89】

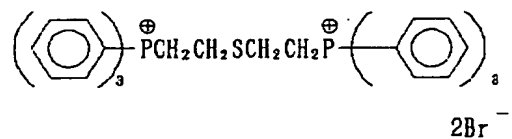
101

102

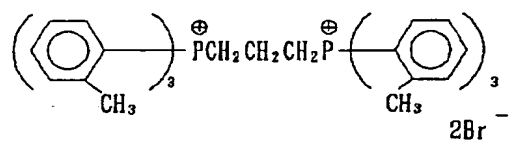
A-142



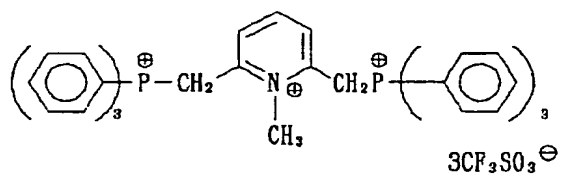
A-143



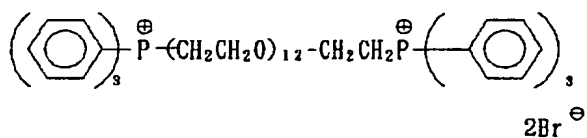
A-144



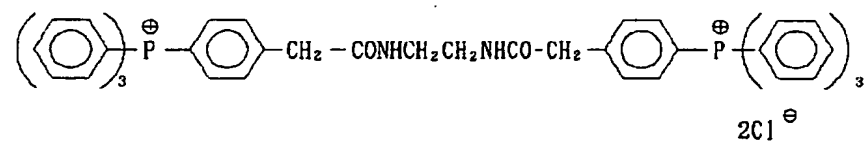
A-145



A-146



A-147

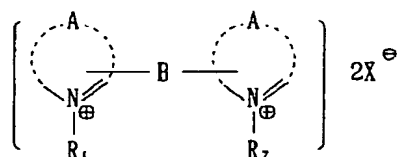


【0183】次に、一般式(B)、一般式(C)、一般式(D)について更に詳細に説明する。

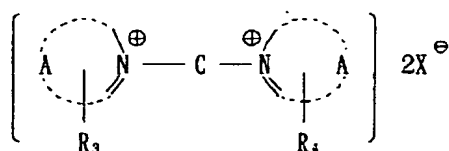
【0184】

【化90】

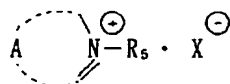
## 一般式 (B)



## 一般式 (C)



## 一般式 (D)



【0185】式中、Aはヘテロ環を完成させるための有機基を表し、炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよく、更にベンゼン環が縮環しても構わない。好ましい例として、Aは5から6員環を挙げることができ、更に好ましい例としてピリジン環、キノリン環、イソキノリン環を挙げることができる。また、Aは置換されてもよく、好ましい置換基としては、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子）、置換あるいは無置換のアルキル基（例えばメチル基、ヒドロキシエチル基など）、置換あるいは無置換のアラルキル基（例えばベンジル基、p-メトキシフェネチル基など）、置換あるいは無置換のアリール基（例えば、フェニル基、トリル基、p-クロロフェニル基、フリル基、チエニル基、ナフチル基など）、置換あるいは無置換のアシル基（例えば、ベンゾイル基、p-プロモベンゾイル基、アセチル基など）、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基など）、アリールオキシ基、アミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、ウレイド基、無置換あるいはアルキル置換アミノ基、シアノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表す。特に、好ましい置換基の例として、アリール基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基を挙げることができる。B、Cで表される2価基は、アルキレン、アリーレン、アルケニレン、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}_6)-$

を単独または組み合わせて構成されるものが好ましい。ただし、 $\text{R}_6$ はアルキル基、アリール基、水素原子を表す。特に好ましい例として、B、Cはアルキレン、アリーレン、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ を単独または組み合わせて構成されるものを挙げることができる。 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ は炭素数1~20のアルキル基が好ましく、各々同じでも異なってもよい。アルキル基に置換基が置換していてもよく、置換基としては、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子）、置換あるいは無置換のアリール基（例えば、フェニル基、トリル基、p-クロロフェニル基、フリル基、チエニル基、ナフチル基など）、置換あるいは無置換のアシル基（例えば、ベンゾイル基、p-プロモベンゾイル基、アセチル基など）、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基など）、アリールオキシ基、アミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、ウレイド基、無置換あるいはアルキル置換アミノ基、シアノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表す。特に、好ましい例として、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ は各々炭素数1~10のアルキル基を表す。好ましい置換基の例として、アリール基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基を挙げることができる。

【0186】 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ は水素原子または置換基を表し、置換基の例としては、上記に $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ のアルキル基の置換基として挙げた置換基から選ばれる。好ましい例として、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ は炭素数0~10であり、具体的には、アリール置換アルキル基、置換あるいは無置換のアリール基を挙げることができる。 $\text{R}_5$ は炭素数1~20のアルキル基が好ましく、直鎖でも分岐していても、さらには環状のアルキル基でもよい。アルキル基に置換基が置換していてもよく、置換基の例としては、上記に $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ のアルキル基の置換基として挙げた置換基から選ばれる。Xはアニオン基を表すが、分子内塩の場合はXは必要ない。Xの例として、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、オギザラートを表す。

【0187】本発明の一般式(B)、一般式(C)、一般式(D)で表わされる化合物の合成は一般に良く知られた方法により容易に合成することができるが、以下の文献を参考にすることができる。(参照、Quart. Rev., 16, 163 (1962).)

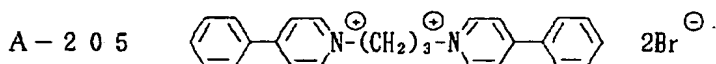
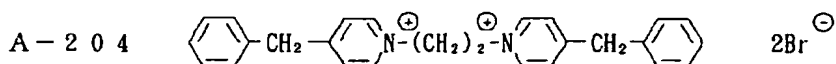
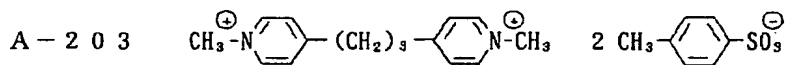
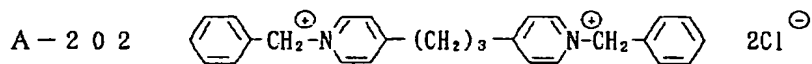
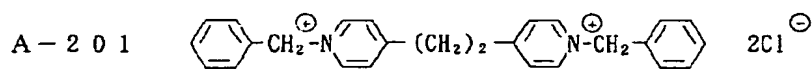
【0188】一般式(B)、一般式(C)、一般式(D)で表わされる化合物の具体例を以下に示す。但し、本発明は以下の化合物に限定されるものではない。

【0189】

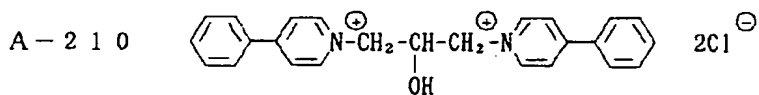
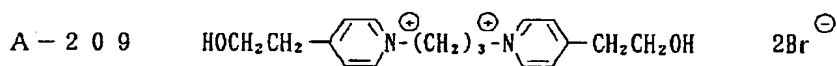
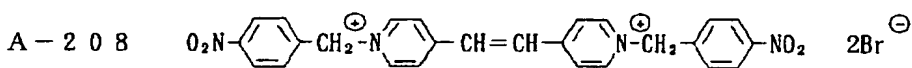
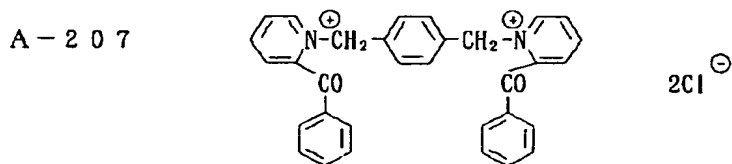
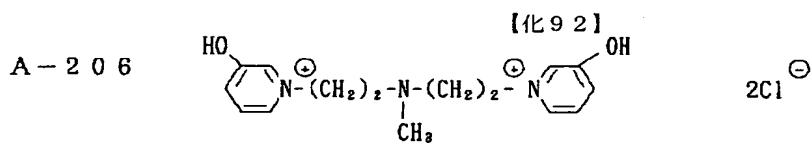
【化91】

105

106



【0190】

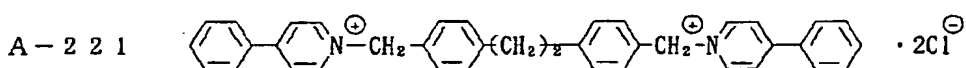
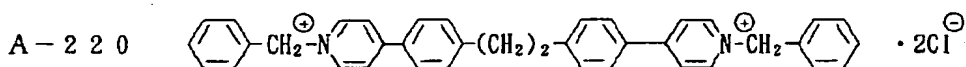
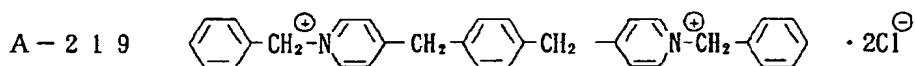
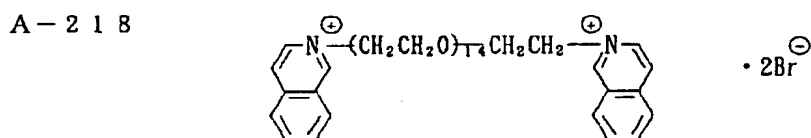
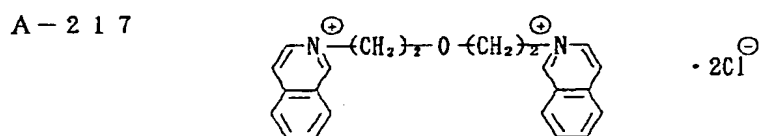
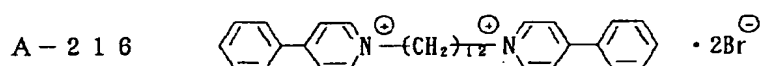
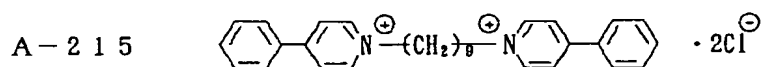
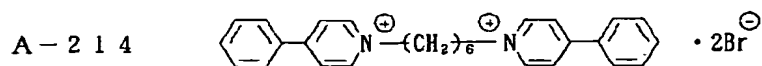
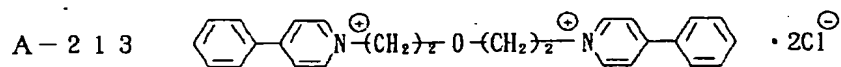
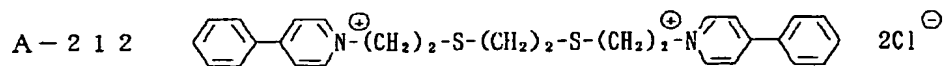
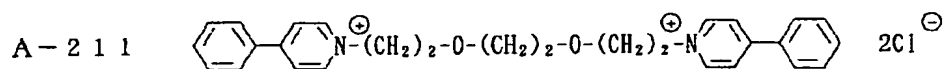


【0191】

40 【化93】

107

108



{0192}

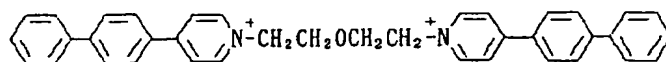
40 【化94】



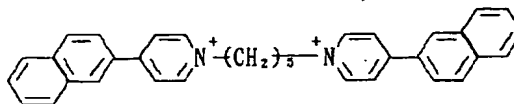
109

110

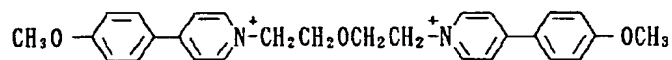
A - 2 2 2



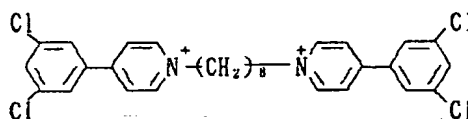
A - 2 2 3



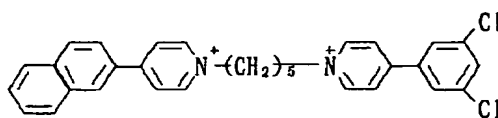
A - 2 2 4



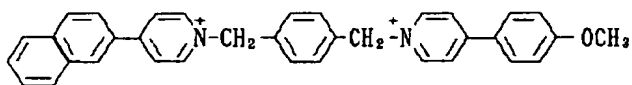
A - 2 2 5



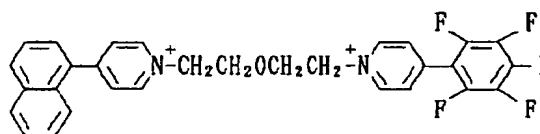
A - 2 2 6



A - 2 2 7



A - 2 2 8



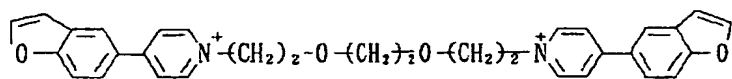
【0193】

【化95】

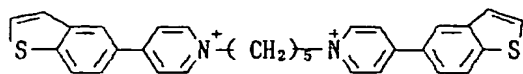
111

112

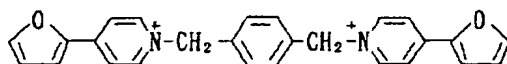
A-229



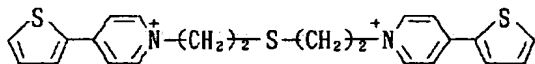
A-230



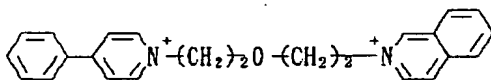
A-231



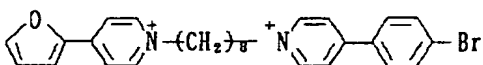
A-232



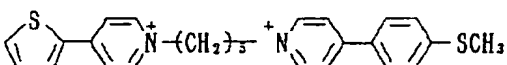
A-233



A-234



A-235



30

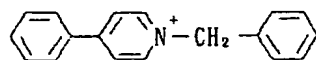
【0194】

【化96】

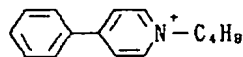
113

114

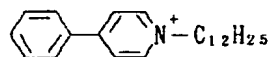
A - 2 3 6

 $\text{Br}^-$ 

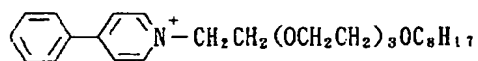
A - 2 3 7

 $\text{Cl}^-$ 

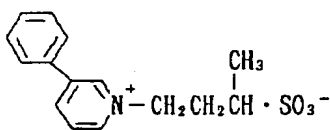
A - 2 3 8

 $\text{Br}^-$ 

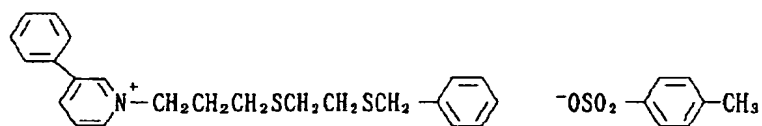
A - 2 3 9

 $\text{Br}^-$ 

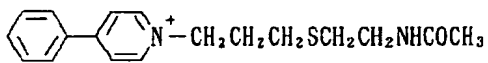
A - 2 4 0



A - 2 4 1



A - 2 4 2

 $\text{BF}_4^-$ 

30

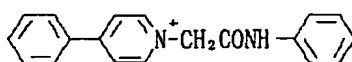
【0195】

【化97】

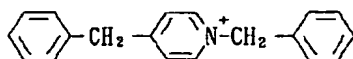
115

116

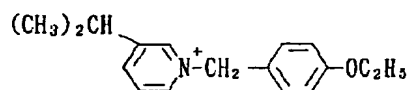
A-243



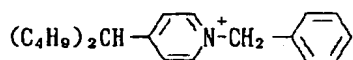
A-244

Br<sup>-</sup>

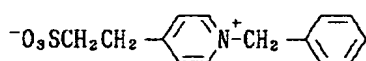
A-245

Br<sup>-</sup>

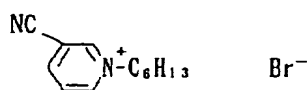
A-246

Br<sup>-</sup>

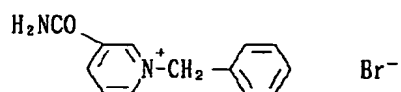
A-247



A-248

Br<sup>-</sup>

A-249

Br<sup>-</sup>

【0196】

【化98】

118



【0199】ジスルフィド誘導体としては、例えば特開昭61-198, 147号記載の化合物を挙げることができる。ヒドロキシメチル誘導体としては、例えば米国特許第4, 698, 956号、同4, 777, 118号、EP231, 850号、特開昭62-50, 829号等記載の化合物を挙げることができ、より好ましくは

【0201】可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させ

る方法としては、片側混合法、同時混合法、それらの組み合わせなどのいずれを用いても良い。粒子を銀イオン過剰の下において形成させる方法（いわゆる逆混合法）を用いることもできる。同時混合法の一つの型式としてハロゲン化銀の生成される液相中の  $pAg$  を一定に保つ方法、すなわち、いわゆるコントロール・ダブルジェット法を用いることもできる。またアンモニア、チオエーテル、四置換チオ尿素等のいわゆるハロゲン化銀溶剤を使用して粒子形成させることが好ましい。より好ましくは四置換チオ尿素化合物であり、特開昭 53-82408 号、同 55-77737 号に記載されている。好ましいチオ尿素化合物はテトラメチルチオ尿素、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジンチオンである。コントロール・ダブルジェット法およびハロゲン化銀溶剤を使用した粒子形成方法では、結晶型が規則的で粒子サイズ分布の狭いハロゲン化銀乳剤を作るのが容易であり、本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤を作るのに有用な手段である。また、粒子サイズを均一にするためには、英国特許第 1, 535, 016 号、特公昭 48-36890、同 52-16364 号に記載されているように、硝酸銀やハロゲン化アルカリの添加速度を粒子成長速度に応じて変化させる方法や、英国特許第 4, 242, 445 号、特開昭 55-158124 号に記載されているように水溶液の濃度を変化させる方法を用いて、臨界飽和度を越えない範囲において早く成長させることが好ましい。

【0202】本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられるハロゲン化銀粒子には高コントラストおよび低カブリを達成するために、ロジウム、レニウム、ルテニウム、オスミニウム、イリジウムから選ばれる少なくとも一種の金属を含有することが好ましい。この含有率は銀 1 モルに対して  $1 \times 10^{-9}$  モル～ $1 \times 10^{-5}$  モルの範囲が好ましく、さらには  $1 \times 10^{-8}$  ～ $5 \times 10^{-6}$  モルの範囲が好ましい。これらの金属は 2 種以上併用しても良い。これらの金属はハロゲン化銀粒子中に均一に含有させることもできるし、特開昭 63-29603 号、特開平 2-306236 号、同 3-167545 号、同 4-76534 号、特願平 4-68305 号、同 4-258187 号等に記載されているように粒子内に分布をもたせて含有させることもできる。

【0203】本発明に用いられるロジウム化合物としては、水溶性ロジウム化合物を用いることができる。たとえば、ハロゲン化ロジウム(III) 化合物、またはロジウム錯塩で配位子としてハロゲン、アミン類、オキサラト等を持つもの、たとえば、ヘキサクロロロジウム(III) 錯塩、ヘキサブロモロジウム(III) 錯塩、ヘキサアンミンロジウム(III) 錯塩、トリザラトロジウム(III) 錯塩等が挙げられる。これらのロジウム化合物は、水あるいは適当な溶媒に溶解して用いられるが、ロジウム化合物の溶液を安定化させるために一般によく行われる方法、

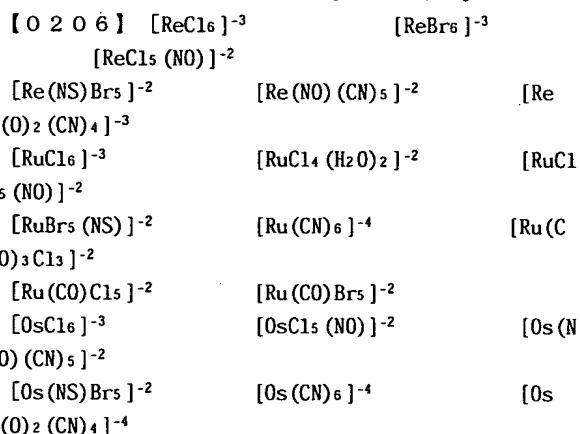
すなわち、ハロゲン化水素水溶液（たとえば塩酸、臭酸、フッ酸等）、あるいはハロゲン化アルカリ（たとえば  $KCl$ 、 $NaCl$ 、 $KBr$ 、 $NaBr$  等）を添加する方法を用いることができる。水溶性ロジウムを用いる代わりにハロゲン化銀調製時に、あらかじめロジウムをドープしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させることも可能である。

【0204】これらの化合物の添加は、ハロゲン化銀乳剤粒子の製造時及び乳剤を塗布する前の各段階において適宜行うことができるが、特に乳剤形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましい。

【0205】本発明に用いられるレニウム、ルテニウム、オスミニウムは特開昭 63-2042 号、特開平 1-285941 号、同 2-20852 号、同 2-20855 号等に記載された水溶性錯塩の形で添加される。特に好ましいものとして、以下の式で示される六配位錯体が挙げられる。

$[ML_6]^{n-}$

ここで  $M$  は  $Ru$ 、 $Re$ 、または  $Os$  を表し、 $n$  は 0、1、2、3 または 4 を表す。この場合、対イオンは重要性を持たず、アンモニウムもしくはアルカリ金属イオンが用いられる。また好ましい配位子としてはハロゲン化物配位子、シアン化物配位子、シアン酸化物配位子、ニトロシル配位子、チオニトロシル配位子等が挙げられる。以下に本発明に用いられる具体的錯体の例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。



【0207】これらの化合物の添加は、ハロゲン化銀乳剤粒子の製造時及び乳剤を塗布する前の各段階において適宜行うことができるが、特に乳剤形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましい。これらの化合物をハロゲン化銀の粒子形成中に添加してハロゲン化銀粒子中に組み込むには、金属錯体の粉末もしくは  $NaCl$ 、 $KCl$  と一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性塩または水溶性ハライド溶液中に添加しておく方法、あるいは銀塩とハライド溶液が同時に混合されるとき第 3 の溶液として添加し、3 液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、あるいは粒子形成

中に必要量の金属錯体の水溶液を反応容器に投入する方法などがある。特に粉末もしくは  $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$  と一緒に溶解した水溶液を、水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。粒子表面に添加するには、粒子形成直後または物理熟成時途中もしくは終了時または化学熟成時に必要量の金属錯体の水溶液を反応容器に投入することもできる。

【0208】本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤にはイリジウム化合物を用いることが好ましい。イリジウム化合物としては種々のものを使用できるが、例えばヘキサクロロイリジウム、ヘキサアンミンイリジウム、トリオキザラトイリジウム、ヘキサシアノイリジウム等が挙げられる。これらのイリジウム化合物は、水あるいは適当な溶媒に溶解して用いられるが、イリジウム化合物の溶液を安定化させるために一般によく行われる方法、すなわち、ハロゲン化水素水溶液（たとえば塩酸、臭酸、フッ酸等）、あるいはハロゲン化アルカリ（たとえば  $\text{KCl}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KBr}$ 、 $\text{NaBr}$  等）を添加する方法を用いることができる。水溶性イリジウムを用いる代わりにハロゲン化銀調製時に、あらかじめイリジウムをドープしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させることも可能である。

【0209】本発明におけるハロゲン化銀粒子には、他の重金属塩をドープしても良い。特に  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  のとき  $\text{Fe}$  塩のドープが有利に行われる。さらに本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に、コバルト、ニッケル、パラジウム、白金、金、タリウム、銅、鉛等の金属原子を含有してもよい。上記金属はハロゲン化銀 1 モルあたり  $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-4}$  モルが好ましい。また、上記金属を含有せしめるには単塩、複塩、または錯塩の形の金属塩にして粒子調製時に添加することができる。

【0210】本発明のハロゲン化銀乳剤は化学増感することが好ましく、硫黄増感、セレン増感、テルル増感、還元増感、貴金属増感等の知られている方法を用いることができ、単独、または組み合わせて用いられる。組み合わせて使用する場合には、例えば、硫黄増感法と金増感法、硫黄増感法とセレン増感法と金増感法、硫黄増感法とテルル増感法と金増感法等が好ましい。

【0211】本発明に用いられる硫黄増感は、通常、硫黄増感剤を添加して、 $40^\circ\text{C}$  以上の高温で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。硫黄増感剤としては公知の化合物を使用することができ、例えば、ゼラチン中に含まれる硫黄化合物のほか、種々の硫黄化合物、例えば、チオ硫酸塩、チオ尿素類、チアゾール類、ローダニン類等を用いることができる。好ましい硫黄化合物は、チオ硫酸塩、チオ尿素化合物である。硫黄増感剤の添加量は、化学熟成時の  $\text{pH}$ 、温度、ハロゲン化銀粒子の大きさなどの種々の条件の下で変化するが、ハロゲン化銀 1 モルあたり  $10^{-7} \sim 10^{-2}$  モルであり、より好ましく

は  $10^{-5} \sim 10^{-3}$  モルである。

【0212】本発明で用いられるセレン増感剤としては、公知のセレン化合物を用いることができる。すなわち通常、不安定型および/または非不安定型セレン化合物を添加して、高温、好ましくは  $40^\circ\text{C}$  以上で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。不安定型セレン化合物としては特公昭 44-15748 号、特公昭 43-13489 号、特願平 2-130976 号、同 2-229300 号、同 3-121798 号等に記載の化合物を用いることができる。特に特願平 3-121798 号中の一般式 (VIII) および (IX) で示される化合物を用いることが好ましい。

【0213】本発明に用いられるテルル増感剤は、ハロゲン化銀粒子表面または内部に、増感核になると推定されるテルル化銀を生成せしめる化合物である。ハロゲン化銀乳剤中のテルル化銀生成速度については特願平 4-146739 号に記載の方法で試験することができる。具体的には、米国特許第 1,623,499 号、同第 3,320,069 号、同第 3,772,031 号、英国特許第 235,211 号、同第 1,121,496 号、同第 1,295,462 号、同第 1,396,696 号、カナダ特許第 800,958 号、特願平 2-333819 号、同 3-53693 号、同 3-131598 号、同 4-129787 号、J. Chem. Soc. Chem. Commun. 635(1980)、同 1102(1979)、同 645(1979)、J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 1,2191(1980)、S. Patai 編、The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds, Vol.1(1986)、同 Vol.2(1987) に記載の化合物を用いることができる。特に特願平 4-146739 号中の一般式 (II)、(III)、(IV) で示される化合物が好ましい。

【0214】本発明で用いられるセレンおよびテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、一般にハロゲン化銀 1 モルあたり、 $10^{-8} \sim 10^{-2}$  モル、好ましくは  $10^{-7} \sim 10^{-3}$  モル程度を用いる。本発明における化学増感の条件としては特に制限はないが、 $\text{pH}$  としては  $5 \sim 8$ 、 $\text{pAg}$  としては  $6 \sim 11$ 、好ましくは  $7 \sim 10$  であり、温度としては  $40 \sim 95^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $45 \sim 85^\circ\text{C}$  である。

【0215】本発明に用いられる貴金属増感剤としては、金、白金、パラジウム等が挙げられるが、特に金増感が好ましい。本発明に用いられる金増感剤としては具体的には、塩化金酸、カリウムクロオレート、カリウムオースチンシアネート、硫化金などが挙げられ、ハロゲン化銀 1 モルあたり  $10^{-7} \sim 10^{-2}$  モル程度を用いることができる。

【0216】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤にはハロゲン化銀粒子の形成または物理熟成の過程においてカドミウム塩、亜硫酸塩、鉛塩、タリウム塩などを共存させてもよい。本発明においては、還元増感を用いることが

123

できる。還元増感剤としては第一スズ塩、アミン類、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物などを用いることができる。本発明のハロゲン化銀乳剤は、欧州特許(E P) - 293, 917号に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加しても良い。本発明に用いられる感光材料中のハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上(例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの)併用してもよい。

【0217】写真乳剤の結合剤あるいは保護コロイドとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。例えばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステルのごときセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体等の糖誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルブチラール等の単一あるいは共重合体のごとき多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。

【0218】本発明の感光材料に用いられる支持体には、 $\alpha$ -オレフィンポリマー(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/ブテン共重合体)等をラミネートした紙、合成紙の可撓性支持体、金属などが含まれる。中でも、ポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。本発明に用いることのできる下引き層としてはポリヒドロキシベンゼン類を含む有機溶剤系での下引き加工層、特開昭49-11118号、同52-10491号等に記載の水系ラテックス下引き加工層が挙げられる。又、該下引き層は通常、表面を科学的ないし物理的に処理することができる。該処理としては薬品処理、機械委処理、コロナ放電処理、などの表面活性化処理が挙げられる。

【0219】本発明における好ましい現像液は以下の組成を有する。

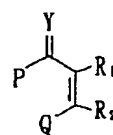
(1) 0.2~0.75モル/リットルのジヒドロキシベンゼン系現像主薬、(2) 0.001~0.06モル/リットルの1-フェニル-3-ピラゾリドン系またはp-アミノフェノール系の補助現像主薬、(3) 0.3~1.2モル/リットルの遊離の亜硫酸イオン、(4) 一般式【E】で示される化合物を含有し、一般式【E】で示される化合物とジヒドロキシベンゼン系現像主薬の濃度比が0.03~0.12であり、pHが9.0~12.0である現像液であり、特に10.0~10.8が好ましい。

一般式【E】

【0220】

【化99】

124



【0221】式中、 $R_1$ 、 $R_2$ はそれぞれヒドロキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、メルカプト基またはアルキルチオ基を表す。P、Qはヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、カルボキシアルキル基、スルホ基、スルホアルキル基、アミノ基、アミノアルキル基、アルキル基またはアリール基を表すか、または、PとQは互いに結合して、 $R_1$ 、 $R_2$ が置換している二つのビニル炭素原子とYが置換している炭素原子と共に5~8員環を形成する原子群を表す。Yは=O、または=N- $R_3$ を表す。 $R_3$ は水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アシル基、ヒドロキシアルキル基、スルホアルキル基、カルボキシアルキル基を表す。

【0222】一般式【E】の詳しい説明および具体的化合物は、特願平5-282101号に記載されている。この中で好ましいのは、アスコルビン酸あるいはエリソルビン酸(立体異性体)である。一般式【E】の化合物の添加量は、(一般式【E】で示される化合物/ヒドロキノン系現像主薬)の濃度比(一般式【E】で示される化合物の濃度をジヒドロキシベンゼン系現像主薬の濃度で除した値)が0.03~0.12の範囲である。好ましい濃度比は0.03~0.10であり、特に好ましい濃度比は0.05~0.09である。

【0223】本発明に用いるヒドロキノン系現像主薬としてはヒドロキノン、クロロヒドロキノン、ブロムヒドロキノン、イソプロピルヒドロキノン、メチルヒドロキノン、2,3-ジブロムヒドロキノン、2,5-ジメチルヒドロキノンなどであるが、特にヒドロキノンが好ましい。ヒドロキノン誘導体の現像液中での濃度は0.2~0.75モル/リットル、好ましくは0.2~0.5モル/リットルであり、特に好ましくは0.2~0.4モル/リットルである。

【0224】本発明に用いる1-フェニル-3-ピラゾリドン誘導体現像主薬としては、1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4,4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4,4-ジヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-5-メチル-3-ピラゾリドン、1-p-アミノフェニル-4,4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-p-トリル-4,4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-p-トリル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドンなどで好ましくは、1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシ



メチル-3-ピラゾリドン等である。

【0225】本発明に用いるp-アミノフェノール系現像主薬としてはN-メチル-p-アミノフェノール、p-アミノフェノール、N-(β-ヒドロキシエチル)-p-アミノフェノール、N-(4-ヒドロキシフェニル)グリシン等があるが、なかでもN-メチル-p-アミノフェノールが好ましい。ジヒドロキシベンゼン類と1-フェニル-3-ピラゾリドン類もしくはp-アミノフェノール類の組合せを用いる場合には前者を0.05モル/リットル～0.5モル/リットル、後者を0.06モル/リットル以下の量で用いるのが好ましい。

【0226】本発明の現像主薬の現像液に用いる保恒剤は、遊離の亜硫酸イオンであり、現像液への添加の形としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸リチウム、亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸ナトリウムなどがある。遊離の亜硫酸イオン濃度は、0.3～1.2モル/リットル、好ましくは0.4～1.0モル/リットル、特に好ましくは0.5～0.8モル/リットルである。本発明の現像処理に用いる現像液のpHは9.0から12.0までの範囲で、好ましくは9.5～12.0である。pHの設定のために用いるアルカリ剤には水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、第三リン酸ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等のpH調整剤を含む。通常、緩衝剤として使われるホウ酸塩は一般式(E)の化合物のアスコルビン酸誘導体化合物と錯形成してしまうので、現像液中に存在しないことが好ましい。

【0227】また、本発明の方法で使用する現像液には、ジアルデヒド系硬膜剤またはその重亜硫酸塩付加物が用いられることがある。その具体例としては、グルタルアルデヒド、α-メチルグルタルアルデヒド、β-メチルグルタルアルデヒド、マレインジアルデヒド、サクシンジアルデヒド、メトキシサクシンジアルデヒド、メチルサクシンジアルデヒド、α-メトキシ-β-エトキシグルタルアルデヒド、α-n-ブトキシグルタルアルデヒド、α,α-ジエチルサクシンジアルデヒド、ブチルマレインジアルデヒド、又はこれらの重亜硫酸塩付加物などがある。なかでもグルタルアルデヒドまたはその重亜硫酸塩付加物が最も一般的に使用される。ジアルデヒド化合物は処理される写真層の感度が抑制されず、乾燥時間も著しく長くない程度の量で用いられる。具体的には、現像液1リットル当たり1～50g、好ましくは3～10gである。

【0228】本発明の方法に用いられる現像液にはカブリ防止剤が使用され、例えば、インダゾール系、ベンズイミダゾール系またはベンズトリアゾール系がある。具体的には、5-ニトロインダゾール、5-p-ニトロベンゾイルアミノインダゾール、1-メチル-5-ニトロインダゾール、6-ニトロインダゾール、3-メチル-5-ニトロインダゾール、5-ニトロベンズイミダゾール、2-イソプロピル-5-ニトロベンズイミダゾール、5-ニトロベンズトリアゾール、4-[(2-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール-2-イル)チオ]ブタンスルホン酸ナトリウム、5-アミノ-1,3,4-チアジアゾール-2-チオールなどを挙げることができる。これらカブリ防止剤の量は、通常、現像液1リットル当たり0.01～10mmolであり、より好ましくは0.1～2mmolである。なお、これら有機のカブリ防止剤以外に、例えば、臭化カリウム、臭化ナトリウムの如きハロゲン化物も使用することができる。

【0229】更に本発明の現像液中には各種の有機・無機のキレート剤を併用することができる。無機キレート剤としては、テトラポリリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム等を用いることができる。一方、有機キレート剤としては、主に有機カルボン酸、アミノポリカルボン酸、有機ホスホン酸、アミノホスホン酸及び有機ホスホノカルボン酸を用いることができる。有機カルボン酸としては、アクリル酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、コルク酸、アシエライン酸、セバチン酸、ノナンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸、マレイン酸、イタコン酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0230】アミノポリカルボン酸としては、イミノニ酢酸、ニトリロ酸酢酸、ニトリロ酸プロピオン酸、エチレンジアミノモノヒドロキシエチル三酢酸、エチレンジアミン四酢酸、グリコールエーテル四酢酸、1,2-ジアミノプロパン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレントトラミン六酢酸、1,3-ジアミノ-2-プロパノール四酢酸、グリコールエーテルジアミノ四酢酸、その他特開昭52-25632号、同55-67747号、同57-102624号、及び特公昭53-40900号明細書等に記載の化合物を挙げることができる。

【0231】有機ホスホン酸としては、米国特許3214454号、同3794591号、及び西独特許公開2227639号等に記載のヒドロキシアルキリデン-ジホスホン酸やリサーチ・ディスクロージャー(Research Disclosure)第181巻、Item 18170(1979年5月号)等に記載の化合物が挙げられる。アミノホスホン酸としては、アミノトリス(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミノテトラメチレンホスホン酸、アミノトリメチレンホスホン酸等が挙げられるが、その他上記リサーチ・ディスクロージャー18170号、特開昭57-208554号、同54-61125号、同55-29883号及び同56-97347号等に記載の化合物を挙げることができる。

【0232】有機ホスホノカルボン酸としては、特開昭52-102726号、同53-42730号、同54-121127号、同55-4024号、同55-40

10

20

30

40

50

25号、同55-126241号、同55-65955号、同55-65956号、及び前述のリサーチ・ディスクロージャー18170号等に記載の化合物を挙げることができる。これらのキレート剤はアルカリ金属塩やアンモニウム塩の形で使用してもよい。これらキレート剤の添加量としては、現像液1リットル当り好ましくは、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ モル、より好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルである。

【0233】本発明の方法に使用する現像液には上記の組成の他に必要により緩衝剤（例えば、炭酸塩、アルカ  
10 ノールアミン）、アルカリ剤（例えば、水酸化物、炭酸塩）、溶解助剤（例えば、ポリエチレングリコール類、これらのエステル）、pH調整剤（例えば、酢酸の如き有機酸）、現像促進剤（例えば米国特許2648604号、特公昭44-9503号、米国特許3171247号に記載の各種のピリジニウム化合物やその他のカチオン化合物、フェノサフラニンのようなカチオン性色素、硝酸ナトリウムや硝酸カリウムの如き中性塩、特公昭44-9304号、米国特許2533990号、同2531832号、同2950970号、同2577127  
20 号記載のポリエチレングリコールやその誘導体、ポリチオエーテル類などのノニオン性化合物、特公昭44-9509号、ベルギー特許682862号記載の有機溶剤、米国特許3201242号記載のチオエーテル系化合物など、特にチオエーテル系化合物が好ましい）、界面活性剤などを含有させることができる。

【0234】現像処理温度及び時間は相互に関係し、全処理時間との関係において決定されるが、一般に処理温度は約20℃～約50℃で処理時間は10秒～2分である。ハロゲン化銀黑白写真感光材料1平方メートルを処理する際に、現像液の補充液量は700ミリリットル以下、好ましくは500ミリリットル以下である。

【0235】本発明の定着工程で使用する定着液は、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウム、必要により水溶性アルミニウム化合物、酒石酸、クエン酸、グルコン酸、ホウ酸、これらの塩を含む水溶液である。

【0236】ところで、水溶性アルミニウム塩を含む硬膜定着液は、pHを低くすることにより難溶性アルミニウム塩の生成を防ぐことができるが、定着液として、チオ硫酸塩を含んでいるために、濃厚液として保存する際  
40 にその硫化の問題が発生する。一方pHを高くすることは、定着剤の安定性を向上し、処理中における感光材料からの色素の溶出除去にも有利であるが、難溶性アルミニウム塩が生成を助長する。このことから、一般に一剤型硬膜定着液のpHは4.6～4.9にする事が望ましい。しかしながら、このようなpH領域においても難溶性アルミニウム塩の生成は完全には防止できず、特に濃厚液の調製が困難である。これらの問題を解決するため、一般に多量のホウ素化合物が用いられている。このホウ素化合物は、処理工程において、感光材料によって  
50

定着液が水洗工程に持ち込まれることにより、廃水と共に環境中に放出される。ところが近年、地球環境保全が大きな社会問題となっており、写真処理においても廃水中に含まれるホウ素化合物を減少させることが強く望まれている。

【0237】本発明の定着液としてはホウ素化合物（ホウ酸）の替わりにグルコン酸、イミノジ酢酸、5-スルホサリチル酸、それらの誘導体、またはそれらの塩を、アルミニウム塩の安定化に用いることが好ましい。こ  
10 でグルコン酸はラクトン環をまいた無水物でもよい。これらの化合物の中でもグルコン酸、イミノジ酢酸およびそれらのアルカリ金属塩またはアンモニウム塩が特に好ましく、これらの化合物は実質的にホウ素化合物を含まない一剤型定着濃厚液において、0.01～0.45モル/リットル、好ましくは0.03～0.3モル/リットルの濃度で用いられる。これらの化合物は、単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。さらに、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、コハク酸、シュウ酸、マレイン酸、グリコール酸、安息香酸、サリチル酸、タイロン、アスコルビン酸、グルタル酸、アジピン酸などの有機酸、アスパラギン酸、グリシン、システインなどのアミノ酸、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、1,3-プロパンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸などのアミノポリカルボン酸や、糖類などと併用することも本発明の態様として好ましい。

【0238】本発明における定着液の定着剤としては、チオ硫酸アンモニウム、チオ硫酸ナトリウムが使用できる。定着剤の使用量は適宜かえることができ、濃厚液における濃度は一般には0.8～約6モル/リットルである。本発明における定着液は、硬膜剤として作用する水溶性アルミニウム塩を含んでおり、それにはたとえば、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、カリ明ばん、硫酸アルミニウムアンモニウムなどがある。これらは濃厚液におけるアルミニウムイオン濃度として、0.01～0.15モル/リットルで含まれることが好ましい。本発明における定着濃厚液のpHは4.6以上、好ましくは4.7～5.0を有する。

【0239】また、定着液には所望により保恒剤（たとえば、亜硫酸塩、重亜硫酸塩など）、pH緩衝剤（たとえば、酢酸、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、りん酸など）、pH調整剤（たとえば、水酸化ナトリウム、アンモニア、硫酸など）、硬水軟化能のあるキレート剤、特開昭62-78551に記載の化合物、界面活性剤、湿潤剤、定着促進剤などを含むことができる。界面活性剤としては、たとえば硫酸化物、スルホン酸化物などのアニオン界面活性剤、ポリエチレン系界面活性剤、特開昭57-6840記載の両性界面活性剤があげられ、公知の消泡剤を使用することもできる。湿潤剤としては、たとえばアルカノールアミン、アルキレングリ  
50 コールなどがある。定着促進剤としては、たとえばアル

キルおよびアリル置換されたチオスルホン酸およびその塩や、特公昭 45-35754、同 58-122535、同 58-122536 記載のチオ尿素誘導体、分子内に 3 重結合を有するアルコール、米国特許第 4126459 号記載のチオエーテル化合物、特開昭 64-4739、特開平 1-4739、特開平 1-159645、および特開平 3-101728 に記載のメルカプト化合物、特開平 4-170539 に記載のメソイオン化合物、チオシアン酸アンモニウムを含むことができる。

【0240】本発明の定着濃厚液は使用に際して所定の濃度になるよう水で希釈される。特に、定着濃厚液 1 部に対して水 0.2 部～5 部の割合で希釈される。

【0241】現像、定着処理が済んだ感光材料は、ついで水洗または安定化处理される。水洗または安定化处理はハロゲン化銀感光材料 1<sup>㎡</sup> 当り、3 リットル以下の補充量（0 を含む、すなわちため水水洗）で行なうこともできる。すなわち、節水处理が可能となるのみならず、自現機設置の配管を不要とすることができる。水洗を少量の水で行う場合は、特開昭 63-18350 号、同 62-287252 号などに記載のスクイズローラーの浄化槽を設けることがより好ましい。また、少量水洗時に問題となる公害負荷低減のために種々の酸化剤添加やフィルター濾過を組み合わせてもよい。更に、本発明の方法で水洗または安定化浴に防バイ手段を施した水进行处理に応じて補充することによって生ずる水洗又は安定化浴

からのオーバーフロー液の一部又は全部を特開昭 60-235133 号に記載されているようにその前の処理工程である定着能を有する処理液に利用することもできる。また、少量水性時に発生し易い水泡ムラ防止および／またはスクイズローラーに付着する処理剤成分が処理されたフィルムに転写することを防止するために水溶性界面活性剤や消泡剤を添加してもよい。また、感光材料から溶出した染料による汚染防止に、特開昭 63-163456 号記載の色素吸着剤を水洗槽に設置してもよい。

【0242】また、前記水洗処理に続いて安定化处理する場合もあり、その例として特開平 2-201357 号、同 2-132435 号、同 1-102553 号、特開昭 46-44446 号に記載の化合物を含有した浴を感光材料の最終浴としてもよい。この安定浴にも必要に応じてアンモニウム化合物、Bi、Al などの金属化合物、蛍光増白剤、各種キレート剤、膜 pH 緩衝剤、硬膜剤、殺菌剤、防かび剤、アルカノールアミンや界面活性剤に用いられる水としては水道水のほか脱イオン処理した水やハロゲン、紫外線殺菌灯や各種酸化剤（オゾン、過酸化水素、塩素酸塩など）等によって殺菌された水を使用することが好ましい。

【0243】本発明の感光材料に用いられる各種添加剤に関しては、特に制限は無く、例えば下記箇所に記載されたものを好ましく用いることが出来る。

#### 項 目

- 1) 併用しても良い  
分光増感色素

特開平 2-12236 号公報第 8 頁左下欄 13 行目から同右下欄 4 行目、同 2-103536 号公報第 16 頁右下欄 3 行目から同第 17 頁左下欄 20 行目、さらに特開平 1-112235 号、同 2-124560 号、同 3-7928 号、特願平 3-189532 号及び同 3-411064 号に記載の分光増感色素。

- 2) 界面活性剤

特開平 2-12236 号公報第 9 頁右上欄 7 行目から同右下欄 7 行目、及び特開平 2-18542 号公報第 2 頁左下欄 13 行目から同第 4 頁右下欄 18 行目。

- 3) カブリ防止剤

特開平 2-103536 号公報第 17 頁右下欄 19 行目から同第 18 頁右上欄 4 行目及び同右下欄 1 行目から 5 行目、さらに特開平 1-237538 号公報に記載のチオスルフィン酸化合物。

- 4) ポリマーラテックス

特開平 2-103536 号公報第 18 頁左下欄 12 行目から同 20 行目。

- 5) 酸基を有する化合物

特開平 2-103536 号公報第 18 頁右下欄 6 行目から同第 19 頁左上欄 1 行目。

- 6) マット剤、滑り剤、  
可塑剤

特開平 2-103536 号公報第 19 頁左上欄 15 行目から同第 19 頁右上欄 15 行目。

- 7) 硬膜剤

特開平 2-103536 号公報第 18 頁右上欄 5 行目から同第 17 行目。

- 8) 染料

特開平 2-103536 号公報第 17 頁右下欄 1 行

#### 該 当 箇 所

目から同 18 行目の染料、同 2-294638 号公報及び特願平 3-185773 号に記載の固体染料。

【0244】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明がこれらによって限定されるものではない。

い。

実施例 1

#### 乳剤の調整

##### 1 液

水	750ml
ゼラチン	20g
塩化ナトリウム	3g
1, 3-ジメチルイミダゾリジン-2-チオン	20mg
チオスルホン酸ナトリウム	10mg

##### 2 液

水	300ml
硝酸銀	150g

##### 3 液

水	300ml
塩化ナトリウム	34g
臭化カリウム	32g
ヘキサクロイリジウム酸カリウム	0.25mg
ヘキサブロモジウム酸アンモニウム	0.06mg

38℃、pH 4.5 に保たれた 1 液に、2 液と 3 液の各々 90% に相当する量を攪拌しながら同時に 20 分間にわたって加え、0.20 μm の核粒子を形成した。続いて下記 4 液、5 液を 8 分間にわたって加え 0.24 μm

まで成長させた。さらに 2 液と 3 液の残りの 10% の量を 2 分間にわたって加え、0.25 μm まで成長させた。さらに、ヨウ化カリウム 0.15 g を加え粒子形成を終了した。

##### 4 液

水	100ml
硝酸銀	50g

##### 5 液

水	100ml
塩化ナトリウム	14mg
臭化カリウム	11mg
フェロシアン化カリウム	5mg

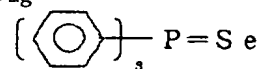
その後常法にしたがってフロキュレーション法によって水洗し、ゼラチン 40 g を加えた。pH 5.8、pAg 7.5 に調整し、チオ硫酸ナトリウム 1 mg と化合物

(a) を 1 mg、塩化金酸 5 mg を加え 55℃ にて最適感度を得るように化学増感を施し、安定剤として 1, 3, 3a, 7-テトラアザインデン 200 mg を加えた。最終的に塩化銀を 70 モル%、沃化銀を 0.08 モル% 含む平均粒子径 0.25 μm のヨウ塩臭化銀立方体粒子乳剤を得た。(変動係数 9%)

【0245】

【化 100】

(a)



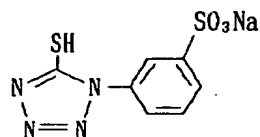
【0246】得られた乳剤に Ag 1 モルに対して、増感色素を (表 3 のように)  $5.5 \times 10^{-4}$  モル、および KBr、KI をそれぞれ 5 g、さらに安定剤としてハイドロキノン、下記化合物 [b]、[c] をそれぞれ、50 g、0.4 g、0.1 g 加えた。

【0247】

【化 101】

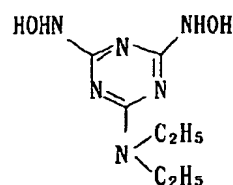
133

(b)



134

(c)



【0248】さらに、造核剤として前記化合物III-38を0.3g、造核促進剤として前記化合物A-IIIを0.2g加えた。ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを0.4g、ポリエチルアクリレートラテックスおよび0.01μmのコロイダルシリカをゼラチンバインダー比それぞれ30%に相当する量、硬膜剤として2-ビス(ビニルスルホンルアセトアミド)エタンをゼラチンバインダー比4%に相当する量添加し、ポリエステル支持

表1

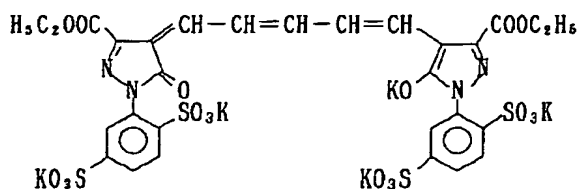
体上に、銀塗布量3.2g/m<sup>2</sup>、ゼラチン塗布量1.4g/m<sup>2</sup>になるように塗布した。このとき表1の組成の保護層上層および保護層下層ならびに下引き層を同時に塗布した。なお、支持体の裏面には表2の組成のBcおよびBc保護層を有する。

【0249】

【表1】

保護層下層	m <sup>2</sup> 当たり
・ゼラチン	0.5g
・1,5-ジヒドロキシー-2-ベンズアルドキシム	25mg
・α-リゾ酸	5mg
・ポリエチルアクリレートラテックス	160mg
保護層上層	
・ゼラチン	0.3g
・平均2.5μmのシリカマット剤	30mg
・シリコーンオイル	30mg
・0.01μmのコロイダルシリカ	30mg
・N-パーフルオロオクタンスルホンル-N-プロピルグリシンカリウム塩	10mg
・ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	25mg
下引き層	
・ゼラチン	0.5g
・下記染料〔d〕	20mg
・N-オレイル-N-メチルタウリンナトリウム塩	10mg

〔d〕



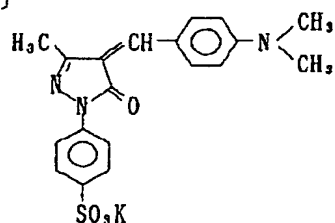
【0250】

【表2】

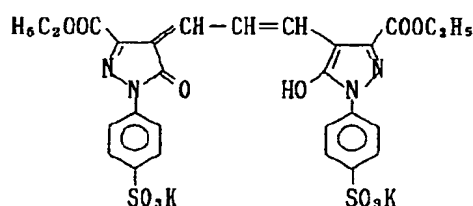
表 2

BC層	m <sup>2</sup> 当たり
・ゼラチン	0. 25 g
・ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	20 mg
・平均粒径 0. 25 $\mu$ m の SnO <sub>2</sub> /SbO <sub>2</sub> (9/1)	200 mg
BC保護層	
・ゼラチン	3. 0 g
・平均粒径 3. 5 $\mu$ m ポリメチルメタアクリレート	50 mg
・下記染料〔e〕	35 mg
・下記染料〔f〕	35 mg
・下記染料〔g〕	120 mg
・酢酸ナトリウム	10 mg
・ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	90 mg
・2-ビス(ビニルスルホニルアセトアミド)エタン	160 mg

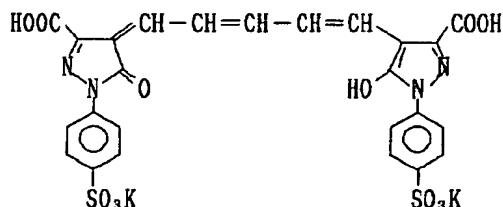
〔e〕



〔f〕



〔g〕



【0251】(写真性の評価) 得られた試料を633nmにピークを有する干渉フィルターおよびステップウェッジを介して、発光時間10<sup>-6</sup>秒のキセノンフラッシュ光で露光し、FG-680AG自動現像機(富士写真フイルム株式会社製)を用い、35℃30"の現像条件で処理し、センチメートルを行った。濃度1.5を与える露光量の逆数を感度とし相対感度で示し、濃度0.1と3.0の点を結ぶ直線の傾きを階調として表す。

(黒ボツの評価) 処理後のサンプルの素現部の顕微鏡観察により黒ボツを(5段階)評価した。「5」が最も良

<現像液1の組成>

水酸化カリウム  
ジェチレントリアミン-五酢酸  
炭酸カリウム  
メタ重亜硫酸ナトリウム  
臭化カリウム

35 g  
2 g  
12 g  
40 g  
3 g

く「1」が最も悪い。「5」「4」は実用可能で、

「3」は粗悪だがぎりぎり実用でき、「2」「1」は実用に耐えない。

(残色の評価) 自動現像機の水洗温度を10℃にし、未露光サンプルを処理した。処理後の残色を目視で5段階評価した。

(保存性の評価) 50℃60%の環境下で3日保存したサンプルをセンチメートルし、感度変化( $\Delta S$ )を%表示した。

【0252】次に使用した現像液組成を下記に示す。

137

138

ハイドロキノン	25 g
5-メチルベンゾトリアゾール	0.08 g
4-ヒドロキシメチル-4-メチル-1-フェニル-3- ピラゾリドン	0.45 g
2, 3, 5, 6, 7, 8-ヘキサヒドロ-2-チオキソ- 4-(H)-キナゾリノン	0.04 g
2-メルカプトベンツイミダゾール-5-スルホン酸ナト リウム	0.15 g
ジェチレングリコール	20 g

水酸化カリウムを加え、水を加えて1リットルとし、pH 10 【0253】次に使用した定着液の組成を下記に示す。  
Hを10.45に合わせる。

チオ硫酸アンモニウム	359 g
エチレンジアミン四酢酸2Na2水塩	2.3 g
チオ硫酸ナトリウム5水塩	33 g
亜硫酸ナトリウム	75 g
NaOH	37 g
氷酢酸	87 g
酒石酸	8.8 g
グルコン酸ナトリウム	6.6 g
硫酸アルミニウム	25 g
pH (硫酸または水酸化ナトリウムで調整)	5.05
水を加えて	1リットル

さらに水2リットルを加えて希釈し使用する。得られた  
結果を表3に示す。この際比較色素として〔h〕〔i〕

黒ボツ、残色、保存性とも優れていることが理解され  
る。

〔j〕を用いた場合の結果も合わせて示す。本発明の態  
様である試料No.1~9は、比較色素に比べて、写真性、

【0254】

【表3】

表3

試料 No.	増感色素	写 真 性		黒ボツ	残 色	保存性 ΔS	
		感 度	階 調				
1	I-1)	100	21	4	5	+5	本発明
2	I-7)	103	19	4	5	+7	"
3	I-5)	102	20	4	5	+6	"
4	I-22)	98	23	4	5	+7	"
5	I-23)	90	18	4	5	+6	"
6	I-27)	90	18	4	5	+7	"
7	I-29)	85	17	4	4	+6	"
8	I-33)	80	18	4	3	+8	"
9	I-32)	102	21	5	3	+10	"
10	(h)	70	19	3	1	+18	比較例
11	(i)	60	18	2	2	+30	"
12	(j)	58	20	2	3	+25	"

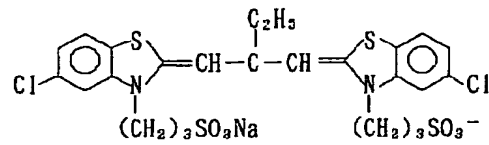
【0255】

【化102】

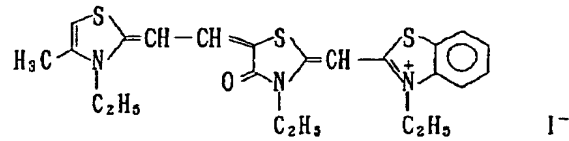
139

140

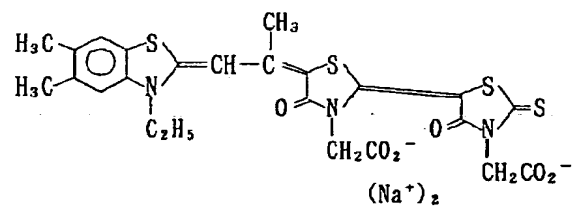
(h)



(i)



(j)



## 【0256】実施例 2

実施例 1 の試料No.1の作製において、造核剤を表 4 のように変更した以外は、実施例 1 と全く同様にして試料を作成し、評価した結果を表 4 に示す。この場合にも、良好な結果を示すことが理解される。比較として、造核剤

20 を添加しない試料も合わせて評価した。この試料は階調が十分でないことが理解される。

【0257】

【表 4】

試料 No.	造核剤	写 真 性		黒ボツ	残 色	保存性	
		感 度	階 調				
13	III-4	102	18	4	5	+5	本発明
14	III-10	98	19	4	5	+7	"
15	III-29	99	20	4	5	+8	"
16	III-31	110	20	4	5	+7	"
17	III-36	89	19	4	5	+6	"
18	III-41	95	21	4	5	+7	"
19	III-44	100	18	4	5	+6	"
20	III-47	98	20	4	5	+7	"
21	III-49	100	19	4	5	+6	"
22	なし	60	7	4	5	+10	比較例

## 【0258】実施例 3

実施例 1 の試料No.1の作製において、増感色素、造核促進剤を表 5 のように変更した以外は、実施例 1 と全く同

様にして試料を作成し、評価した結果を表 5 に示す。

【0259】

【表 5】



表 5

試料 番号	増感色素	造核促進剤		写真特性		保存性 $\Delta S (\%)$	残色	備 考
		化合物	添加量 ( $\text{mg}/\text{cm}^2\text{Ag}$ )	感度	階調			
23	化合物 h	—	—	90	15	+12	2	比較例
24	I-1	—	—	85	14	+5	3	"
25	I-4	—	—	87	15	+6	3	"
26	I-31	—	—	88	15	+5	3	"
27	化合物 h	A-111	$3.1 \times 10^{-4}$	100	20	+10	3	"
28	"	A-120	"	101	19	+11	2	"
29	I-1	A-111	"	100	21	+5	5	本発明
30	"	"	$1.5 \times 10^{-4}$	99	20	+6	4	"
31	"	A-120	$3.1 \times 10^{-4}$	103	21	+6	5	"
32	"	VI-2	"	102	21	+5	5	"
33	"	VIII-2	"	103	20	+5	5	"
34	"	IV-9	"	100	19	+5	5	"
35	"	V-7	"	99	20	+6	5	"
36	I-7	A-111	"	101	21	+7	5	"
37	I-24	"	"	101	21	+6	5	"

20

【0260】表5の結果から明らかなように本発明の試料29～37は、階調が硬く、高温環境下での感度変化が小さく、残色レベルも良好である。

【0261】実施例4

実施例3で作製した試料No. 24、29、32、36の

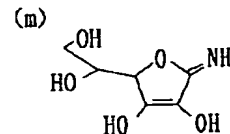
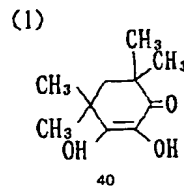
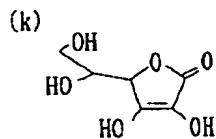
表 6

現像液No.	一般式の化合物	
	化合物No.	添加量
現像液 1	—	—
2	g	5.9 g/リットル
3	h	6.2 g/リットル
4	i	5.3 g/リットル

サンプルを実施例1で使用した現像液1に下記化合物k～mを表6のように添加した現像液を調製し評価した結果を表7に示す。

【0262】

【表6】



【0263】

【表7】

表 7

試料 No.	試料No.	現像液	写 真 性		黒ボツ	備 考
			感 度	階 調		
1	2 4	1	1 0 0	2 1	3	比較例
2	"	2	9 9	2 0	4	"
3	"	3	9 9	1 9	4	"
4	"	4	1 0 0	2 0	4	"
5	2 9	1	1 0 0	2 1	4	本発明
6	"	2	1 0 1	2 0	5	"
7	"	3	1 0 1	2 1	5	"
8	"	4	1 0 2	2 2	5	"
9	3 2	1	1 0 0	2 1	4	"
10	"	2	9 9	2 1	5	"
11	"	3	1 0 0	2 0	5	"
12	"	4	1 0 0	2 0	5	"
13	3 6	1	1 0 1	2 1	4	"
14	"	2	1 0 2	2 2	5	"
15	"	3	1 0 2	2 1	5	"
16	"	4	1 0 1	2 2	5	"

【0264】表7の結果から明らかなように本発明の処理方法は、黒ボツが良好である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

G 0 3 C 5/38

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所